BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEGONNEN VON

BERNHARD PRAGER UND **PAUL JACOBSON**

FORTGEFÜHRT VON

FRIEDRICH RICHTER

ZWEIUNDZWANZIGSTER BAND

HETEROCYCLISCHE REIHE

VERBINDUNGEN MIT 1 CYCLISCH GEBUNDENEM STICKSTOFFATOM
CARBONSÄUREN SULFONSÄUREN
AMINE USW.

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1935

Mitarbeiter:

GÜNTHER AMMERLAHN
MARGARETE BAUMANN
ERNST BEHRLE
GERTRUD BEREND
JAKOB BIKERMAN
GEORG COHN
OLGA DIETRICH
GUSTAV HAAS
FRITZ HÖHN
HERMANN HOMANN
KONRAD ILBERG
EDITH JOSEPHY
BENNO KÜHN
GERHARD LANGER
KORNELIA LORIA
ELISABETH MATERNE
HERMANN MAYER
WILHELM MERZ
RUDOLF OSTERTAG
KARL OTT
FRITZ RADT
OTTO SACHTLEBEN
DORA STERN
EUGEN WEEGMANN

Inhalt.

Dritte Abteilung.

Heterocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

9. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 N).

(Schluß.)

IV. Carbonsäuren.

VI. Amine.

VII. Hydroxylamine.

VIII. Hydrazine.

IX. Azo-Verbindungen.

X. Diazo-Verbindungen.

XI. Azoxy-Verbindungen.

XII. Nitramine.

XIII. Triazene.

XIV. C-Magnesium-Verbindungen.

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel	Bearbeitet bis
A.	Liebigs Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. Phys.	Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff-Wiedemann-Drude-Wien und Planck)	[4] 30, 1024
Ar.	Archiv für Pharmazie	247, 657
Ar. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (Fresenius)	48, 762
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (Hoppe-Seyler)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. Physique	Annales de Physique
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Anz. Krakau. Akad.	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de la France
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico-farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
D.	DINGLERs Polytechnisches Journal
Danske Videnskab. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
Dtsch. med. Wchschr.	Deutsche medizinische Wochenschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	FRIEDLAENDERs Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm. [1])	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 3. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1928—1931)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Gm.	L. GMELINs Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848—1868)
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Koll. Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical Review
Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öst.-ung. Z. Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 2. Aufl.

Abkürzung	Titel
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Photographic J.	The Photographic Journal (London)
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. Cambridge Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab. [1]	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 5. Aufl. (Berlin 1914 [Neudruck 1920]); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halbmonatshefte
Trans. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921 Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 5. Aufl.

Weitere Abkürzungen.

absol.	=	absolut
ac.	=	alicyclisch
äther.	=	ätherisch
AGFA	=	Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation
akt.	=	aktiv
alkal.	=	alkalisch
alkoh.	=	alkoholisch
ang.	=	angular
Anm.	=	Anmerkung
ar.	=	aromatisch
asymm.	=	asymmetrisch
At.-Gew.	=	Atomgewicht
Atm.	=	Atmosphäre
Aufl.	=	Auflage
B.	=	Bildung
BASF	=	Badische Anilin- und Sodafabrik
Bd.	=	Band
ber.	=	berechnet
bezw.	=	beziehungsweise
ca.	=	circa
D	=	Dichte
D_4^{16}	=	Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	=	Darstellung
Dielektr.-Konst.	=	Dielektrizitäts-Konstante
E	=	Erstarrungspunkt
Einw.	=	Einwirkung
Ergw.	=	Ergänzungswerk (des BEILSTEIN-Handbuches)
F	=	Schmelzpunkt
gem.	=	geminal
Hptw.	=	Hauptwerk (des BEILSTEIN-Handbuches)
inakt.	=	inaktiv
K bezw. k	=	elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	=	konzentriert
korr.	=	korrigiert
Kp	=	Siedepunkt
Kp_{750}	=	Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	=	linear
m-	=	meta-
Min.	=	Minute
Mol	=	Gramm-Molekül (Molekulargewicht in Gramm)
Mol.-Gew.	=	Molekulargewicht
Mol.-Refr.	=	Molekularrefraktion
ms-	=	meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	=	Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	=	normal
o-	=	ortho-
opt.-akt.	=	optisch aktiv
p-	=	para-
prim.	=	primär
Priv.-Mitt.	=	Privatmitteilung
Prod.	=	Produkt
%	=	Prozent
%ig	=	prozentig
racem.	=	racemisch
RV	=	Reduktionsvermögen
s.	=	siehe
S.	=	Seite
s. a.	=	siehe auch
sek.	=	sekundär
s. o.	=	siehe oben
spezif.	=	spezifisch
Spl.	=	Supplement
Stde., Stdn.	=	Stunde, Stunden
stdg.	=	stündig
s. u.	=	siehe unten
symm.	=	symmetrisch
Syst. No.	=	System-Nummer [1])
Temp.	=	Temperatur
tert.	=	tertiär
Tl., Tle., Tln.	=	Teil, Teile, Teilen
V.	=	Vorkommen
verd.	=	verdünnt
vgl. a.	=	vergleiche auch
vic.	=	vicinal
Vol.	=	Volumen
wäßr.	=	wäßrig
Zers.	=	Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	ϰ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ϱ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Celsiusgrad
° absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2
megabar	=	10^6 bar
Å	=	10^{-7} mm
$m\mu$	=	10^{-6} mm
μ	=	10^{-3} mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

DRITTE ABTEILUNG.

HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

9. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 N).

(FORTSETZUNG.)

IV. Carbonsäuren.

A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_2N$.

1. Pyrrolidin-carbonsäure-(2), Pyrrolidin-α-carbonsäure, Prolin $C_5H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zum Namen „Prolin" vgl. E. Fischer, Suzuki, *B.* 37, 2843.

```
H2C——CH2
|4     3|
|5  1  2|
H2C·NH·CH·CO2H
```

a) ***Rechtsdrehende Pyrrolidin-α-carbonsäure, d-Prolin*** $C_5H_9O_2N$ =

```
H2C——CH2
 |     |
H2C·NH·CH·CO2H
```

. *B.* N-[3-Nitro-benzoyl]-dl-prolin wird durch Kombination mit Cinchonin in die optisch aktiven Komponenten gespalten. Das in Wasser schwerer lösliche Cinchoninsalz des N-[3-Nitro-benzoyl]-d-prolins wird durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natronlauge und verd. Schwefelsäure zerlegt, das N-[3-Nitro-benzoyl]-d-prolin durch Kochen mit Salzsäure gespalten und das erhaltene d-Prolin über das in Alkohol lösliche Kupfersalz vom beigemengten dl-Prolin getrennt (E. Fischer, Zemplén, *B.* 42, 2993, 2994). — Hygroskopische Prismen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei raschem Erhitzen zwischen 215° und 220° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20}$: +81,9° (Wasser; p = 5). — **Kupfersalz.** Krystallinisch.

N-[3-Nitro-benzoyl]-d-prolin $C_{12}H_{12}O_5N_2 = \frac{H_2C\text{——————}CH_2}{H_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CO_2H}$. *B.* s. im Artikel d-Prolin. — Prismen (aus Wasser). F: 137—140°; in Wasser und Äther schwerer löslich als N-[3-Nitro-benzoyl]-dl-prolin; $[\alpha]_D^{20}$: +120,0° (1n-Natronlauge; p = 4) (E. Fi., Z., *B.* **42**, 2994).

b) ***Linksdrehende Pyrrolidin-α-carbonsäure, l-Prolin*** $C_5H_9O_2N = \frac{H_2C\text{———}CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H}$.

V. Geringe Mengen l-Prolin finden sich in etiolierten Keimlingen von Lupinus albus, wahrscheinlich auch in solchen von Vicia sativa (Schulze, Winterstein, *H.* **45**, 47, 51). In geringer Menge im Fleisch und in den Schalen von Hummern (Suzuki, Yoshimura, *C.* **1909** II, 638; S., Y., Jamakawa, Irie, *H.* **62**, 23, 28). — *B.* Entsteht, häufig neben dl-Prolin, bei der Hydrolyse pflanzlicher und tierischer Proteine mit Säuren; Zusammenstellungen über diese Bildungsweisen: E. Abderhalden, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 722; Bd. IX [Berlin 1915], S. 158; F. Hoppe-Seyler, H. Thierfelder, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596, 598. l-Prolin entsteht bei lange fortgesetzter Verdauung von Hämoglobin aus Pferdeblut mit Hundemagensaft in Gegenwart von Salzsäure (Salaskin, Kowalevsky, *H.* **38**, 572). Durch Verdauung von Casein (und anderen Proteinen) mit Pankreatin und Hydrolyse des entstandenen Polypeptids mit Salzsäure (E. Fischer, Abd., *H.* **39**, 81, 92). Bei der aufeinanderfolgenden Verdauung von Casein durch Pepsin-Salzsäure und Pankreatin (E. Fi., Abd., *H.* **40**, 215). Bei der Verdauung von Gelatine mit Trypsin (Levene, *H.* **41**, 11, 99; Le., Wallace, *H.* **47**, 143). — N-[3-Nitro-benzoyl]-dl-prolin wird durch Kombination mit Cinchonin in die optisch aktiven Komponenten gespalten. Das Cinchoninsalz des N-[3-Nitro-benzoyl]-d-prolins krystallisiert aus. Das in der Mutterlauge verbleibende Salz wird durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natronlauge und verd. Schwefelsäure zerlegt, das N-[3-Nitro-benzoyl]-l-prolin durch Kochen mit Salzsäure gespalten und das erhaltene l-Prolin über das in Alkohol lösliche Kupfersalz vom beigemengten dl-Prolin getrennt (E. Fischer, Zemplén, *B.* **42**, 2993, 2996). — Isolierung aus Protein-Hydrolysaten: E. Fi., *H.* **33**, 152, 163; E. Fi., *B.* **39**, 581, 591; Engeland, *B.* **42**, 2962; vgl. ferner Abd., Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin-Wien 1910], S. 472, 478; Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 7 [Berlin-Wien 1923], S. 4. Darstellung von l-Prolin aus Gelatine durch Säurehydrolyse: E. Fi., Abd., *B.* **37**, 3072; E. Fi., Reif, *A.* **363**, 122; Abd., Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin-Wien 1910], S. 492; Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 725.

Krystalle (aus Alkohol + Äther). Hygroskopisch (E. Fischer, Zemplén, *B.* **42**, 2997). F: 220—222° (Kossel, Dakin, *H.* **41**, 411). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 215—220° unter Zersetzung (E. Fi., Z.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (E. Fi., *H.* **33**, 168). $[\alpha]_D^{20}$: —80,9° (Wasser; p = 6); $[\alpha]_D^{20}$: —93,0° (0,6n-Kalilauge; p = 2) (E. Fi., Z.). Wird aus methylalkoholischer Lösung durch methylalkoholische Quecksilberacetat-Lösung bei Gegenwart von Kaliummethylat vollständig gefällt (Neuberg, *C.* **1904** II, 1576). — Wird durch Erhitzen mit Barytwasser auf 140—145° vollständig racemisiert (E. Fi., *H.* **33**, 167). Versetzt man eine alkalische Lösung von l-Prolin unter Kühlung mit Phenylisocyanat, säuert an und engt auf dem Wasserbad ein, so erhält man 3-Phenyl-1.5-trimethylen-hydantoin (Syst. No. 3588) (E. Fi., *H.* **33**, 167). — Schmeckt süß (Abd., Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin-Wien 1910], S. 479). — $Cu(C_5H_8O_2N)_2$ (bei 107° unter 10—20 mm getrocknet). Dunkelblaue, hygroskopische Tafeln (aus absol. Alkohol) (E. Fi., Reif, *A.* **363**, 123). Leicht löslich in Alkohol (E. Fi., Dörpinghaus, *H.* **36**, 471). — **Pikrat** $C_5H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 153—154° (Alexandrow, *H.* **46**, 18).

l-Prolylchlorid $C_5H_8ONCl = \frac{H_2C\text{———}CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot COCl}$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf l-Prolin in Acetylchlorid unter Eiskühlung (E. Fischer, Reif, *A.* **363**, 123). — $C_5H_8ONCl + HCl$. Krystalle.

N-[l-Prolyl]-[d-phenylalanin] $C_{14}H_{18}O_3N_2 = \frac{H_2C\text{———}CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H}$. *B.* Bei Einw. von salzsaurem l-Prolylchlorid auf [d-Phenylalanin]-äthylester in Chloroform bei —10° und nachfolgendem Verseifen des entstandenen Esters mit Barytwasser (E. Fischer, Luniak, *B.* **42**, 4758). — Bitter schmeckende Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt krystallwasserfrei bei ca. 223°

(korr.) unter Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —52,0° (Wasser; p = 4). — $CuC_{14}H_{16}O_3N_2+2H_2O$. Dunkelblaue Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

N-[l-Prolyl]-[l-phenylalanin] $C_{14}H_{18}O_3N_2$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Entsteht als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse von Protein aus Weizen mit verd. Schwefelsäure (OSBORNE, CLAPP, *Am. J. Physiol.* **18**, 124; *C.* **1908 I**, 865; *Fr.* **48**, 431). Bei Einw. von salzsaurem l-Prolylchlorid auf [l-Phenylalanin]-äthylester in Chloroform bei —10° und nachfolgendem Verseifen des entstandenen Esters mit Barytwasser (E. FISCHER, LUNIAK, *B.* **42**, 4753). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser) (O., C.). Geschmacklos (E. FI., L.). Schmilzt krystallwasserfrei bei ca. 252° (korr.) unter Aufschäumen (E. FI., L.). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 249° (unkorr.) unter Gasentwicklung (O., C.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (E. FI., L.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen (O., C.). $[\alpha]_D^{20}$: —40,9° (in 20%iger Salzsäure; p = 5); $[\alpha]_D^{20}$: +15,7° (1n-Natronlauge; p = 7) (E. FI., L.). — Wird bei der Hydrolyse mit 20%iger Salzsäure (O., C.) oder bei der Verdauung mit Pankreatin (E. FI., L.) in l-Prolin und l-Phenylalanin gespalten. Gibt die Xanthoproteinreaktion und die Pyrrolreaktion (O., C.). — $CuC_{14}H_{16}O_3N_2+3^1/_2H_2O$ (O., C.). Dunkelblaue Prismen (aus Wasser). Zerfällt an der Luft in ein grünes Pulver (O., C.). Löslich in Wasser und Alkohol (O., C.).

N-Methyl-l-prolin-hydroxymethylat, l-Hygrinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des l-Stachydrins $C_7H_{15}O_3N$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Die Salze entstehen bei der erschöpfenden Methylierung von l-Prolin (ENGELAND, *B.* **42**, 2965). — **Chlorid.** Leicht löslich in Wasser und kaltem Alkohol (E., *Ar.* **247**, 464). In salzsaurer Lösung stark linksdrehend; spaltet bei der Destillation mit konz. Kalilauge Dimethylamin ab (E., *B.* **42**, 2965). — $C_7H_{14}O_2N\cdot Cl+AuCl_3$. Blättchen. Als Schmelzpunkte wurden gefunden: 217—218°, 209° (Zers.) und 205—206°; schwer löslich in Wasser (E., *Ar.* **247**, 464). — **Quecksilberchlorid-Doppelsalz.** Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser (E., *Ar.* **247**, 464). — $2C_7H_{14}O_2N\cdot Cl+PtCl_4+2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (SCHWANTKE, *Ar.* **247**, 465; vgl. v. HAUSHOFER, *B.* **26**, 941). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (E., *Ar.* **247**, 464).

N-[d-α-Brom-isocapronyl]-l-prolin $C_{11}H_{18}O_3NBr$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N[CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Beim Schütteln einer Lösung von l-Prolin in 2n-Natronlauge mit d-α-Brom-isocapronylchlorid unter starker Kühlung (E. FISCHER, REIF, *A.* **363**, 129). — Prismen (aus Aceton). F: ca. 158° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Essigester, fast unlöslich in kaltem Wasser, in Äther und Petroläther. — Beim Stehenlassen mit bei 0° gesättigter Ammoniak-Lösung bei 25° oder beim Aufbewahren mit flüssigem Ammoniak entsteht N-[akt.-α-Oxy-isocapronyl]-[l-prolin]-amid. Beim Aufbewahren der Lösung in 1n-Natronlauge und nachfolgenden Eindampfen der angesäuerten Lösung erhält man das Lacton des N-[akt.-α-Oxy-isocapronyl]-l-prolins.

N-[dl-α-Brom-isocapronyl]-l-prolin $C_{11}H_{18}O_3NBr$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N[CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Beim Schütteln einer Lösung von l-Prolin in 1n-Natronlauge mit dl-α-Brom-isocapronylchlorid unter starker Kühlung (E. FISCHER, ABDERHALDEN, *B.* **37**, 3074). — Prismen (aus warmem Aceton). F: 154—158° (korr.). Optisch aktiv.

N-[akt.-α-Oxy-isocapronyl]-[l-prolin]-amid $C_{11}H_{20}O_3N_2$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N[CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$$

B. Aus N-[d-α-Brom-isocapronyl]-l-prolin beim Stehenlassen mit bei 0° gesättigter Ammoniak-Lösung bei 25° oder beim Aufbewahren mit flüssigem Ammoniak (E. FISCHER, REIF, *A.* **363**, 119, 130, 132). — Nadeln (aus Essigester), Prismen (aus Wasser). Schmeckt bitter. F: 123—124° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Wasser und Aceton, fast unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —78,6° (Wasser; p = 3). — Spaltet beim Erhitzen auf 140—145° Ammoniak ab unter Bildung des Lactons des N-[akt.-α-Oxy-isocapronyl]-l-prolins.

N-β-Naphthalinsulfonyl-l-prolin $C_{15}H_{15}O_4NS = \frac{H_2C\text{———}CH_2}{H_2C\cdot N(SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CH\cdot CO_2H}$. *B.* Bei Einw. von β-Naphthalinsulfochlorid auf l-Prolin in Natronlauge (E. Fischer, Bergell, *B.* **35**, 3783). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schmilzt krystallwasserfrei bei 138° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther; löslich in ca. 130 Tln. siedendem Wasser.

c) ***Inakt. Pyrrolidin-α-carbonsäure, dl-Prolin*** $C_5H_9O_2N = \frac{H_2C\text{——}CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H}$. *B.* Bei der Säure-Hydrolyse pflanzlicher und tierischer Proteine, neben l-Prolin; vgl. S. 2. Neben anderen Produkten aus δ-Oxy-α-amino-valeriansäure bei längerem Erhitzen für sich auf 195—200° oder beim Erhitzen mit Salzsäure (Sörensen, *C. r. Trav. Lab. Carlsberg* **6**, 163, 173; *C.* **1905** II, 399, 400; *Bl.* [3] **33**, 1054; S., Andersen, *H.* **56**, 241; *C. r. Trav. Lab. Carlsberg*, **7**, 76; *C.* **1908** II, 680). Man behandelt δ-Benzamino-n-valeriansäure mit Brom und rotem Phosphor und erhitzt die entstandene rohe α-Brom-δ-benzamino-n-valeriansäure mit Salzsäure (E. Fischer, Zemplén, *B.* **42**, 1024, 1026). Beim Erhitzen von α-Brom-δ-phthalimido-propylmalonsäure-diäthylester (Bd. XXI, S. 489) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (D: 1,19) auf 100° (E. Fi., *B.* **34**, 455, 458). Aus dl-a-[4-Oxy-prolin] (Leuchs, Felser, *B.* **41**, 1727), l-a-[4-Oxy-prolin] (E. Fischer, *B.* **35**, 2664) oder b-[4-Oxy-prolin] (L., Fe., *B.* **41**, 1728) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr auf 150°. Beim Erhitzen von Pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-diamid (S. 118) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110—120° (Willstätter, *B.* **33**, 1164; W., Ettlinger, *A.* **326**, 104).

Nadeln (aus Alkohol + Äther), Pyramiden (aus Wasser), die wechselnde Mengen Krystallwasser enthalten (W., Ett.). Schmeckt süß (W., Ett.). Schmilzt wasserfrei bei 203—203,5° (W., Ett.), bei ca. 205° (Zers.) (E. Fi., *B.* **34**, 459). Teilweise unzersetzt flüchtig beim Erhitzen (W., Ett.). Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, leicht in kaltem Alkohol, sehr schwer in Chloroform, Aceton und Benzol, unlöslich in Äther (W., Ett.). — Reduziert in der Wärme Silberoxyd unter Spiegelbildung (W., Ett.). Scheidet beim Erwärmen mit Goldchlorid unter Kohlendioxyd-Entwicklung metallisches Gold ab (W., Ett.). Ist in schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig, in sodaalkalischer Lösung tritt Entfärbung ein (W., Ett.). Beim Behandeln von dl-Prolin mit Natriumhypochlorit-Lösung entsteht ein Pyrrolin (s. im Artikel Pyrrolin, Bd. XX, S. 133) (Langheld, *B.* **42**, 2361, 2373). Verbindet sich mit Phenylisocyanat in alkal. Lösung zu dl-Prolin-N-carbonsäureanilid (E. Fi., *B.* **34**, 459). — dl-Prolin ist für Penicillium glaucum und Aspergillus-Arten ein guter Nährstoff (Emmerling, *B.* **35**, 2289). — Gibt in Dampfform die Fichtenspanreaktion (W., Ett.). — $Cu(C_5H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaue Prismen (aus Wasser). Verliert beim Trocknen über Schwefelsäure das Krystallwasser und zerfällt dabei zu einem violetten Pulver (W., Ett.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform. — $C_5H_9O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus Wasser). F: 158—159°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform (W., Ett.). — $C_5H_9O_2N + HCl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser). F: 160—162°; leicht löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (W., Ett.). — Phosphorwolframat. Vierseitige, kalkspatähnliche Prismen (S.). — Pikrat $C_5H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 135—137°; leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Wasser, schwerer in Äther (Alexandrow, *H.* **46**, 17).

dl-Prolin-äthylester $C_7H_{13}O_2N = \frac{H_2C\text{——}CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Beim Behandeln von dl-Prolin mit alkoh. Salzsäure (Willstätter, Ettlinger, *A.* **326**, 108). — Öl. Kp_{11}: 75—76° (W., *B.* **33**, 1164; W., Ett.). — Wandelt sich beim Aufbewahren allmählich in eine feste Verbindung vom Schmelzpunkt 185—186° um (W., Ett.).

Inakt. N-Prolyl-alanin $C_8H_{14}O_3N_2 = \frac{H_2C\text{——}CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H}$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. [α.δ-Dibrom-n-valeryl]-alanin mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 100° (E. Fischer, Suzuki, *B.* **37**, 2845). — Fast geschmacklose Blättchen (aus 80%igem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen zwischen 225° und 230° (korr.) unter Übergang in 3.6-Dioxo-5-methyl-1.2-trimethylen-piperazin (Syst. No. 3588). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. — Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Prolin und Alanin gespalten. — Kupfersalz. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

N-Methyl-dl-prolin, dl-Hygrinsäure $C_6H_{11}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von Hygrin (Bd. XXI, S. 244) mit Chromschwefelsäure (LIEBERMANN, KÜHLING, *B.* **24**, 409; L., CYBULSKI, *B.* **28**, 580). Bei der Oxydation von Cuskhygrin (Syst. No. 3564) mit Chromschwefelsäure (L., C., *B.* **29**, 2051). Beim Erhitzen von Hygrinsäureäthylester mit Wasser unter Druck auf 120° oder durch Kochen mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd (SCHULZE, TRIER, *B.* **42**, 4656). Beim Erhitzen von N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-diäthylester (S. 118) mit Wasser im Rohr auf 160° (WILLSTÄTTER, ETTLINGER, *A.* **326**, 122; vgl. W., *B.* **33**, 1165) oder beim Erhitzen von N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-bis-methylamid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 125° (W., E.). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol + Äther oder aus Chloroform); F: 169—170° (W., E.; L., Priv.-Mitt.). Bei vorsichtigem Erhitzen größtenteils unzersetzt destillierbar; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Chloroform, sehr schwer in kaltem Essigester, unlöslich in Äther und Benzol (L., K.; W., E.). Optisch inaktiv (SCH., T., *B.* **42**, 4656; L., Priv.-Mitt.). — Die wäßr. Lösung entfärbt Permanganat (L., K.); ist in kalter schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig (W., E.). Löst Silberoxyd und gibt damit beim Erwärmen einen Silberspiegel (W., E.). Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab unter Bildung von N-Methyl-pyrrolidin (L., C., *B.* **28**, 582). Liefert beim Kochen in wäßr. Lösung mit Goldchlorid unter Kohlendioxyd-Entwicklung und Abscheidung von Gold das Goldchlorid-Doppelsalz des N-Methyl-pyrrolidins; diese Reaktion wird durch überschüssige Salzsäure verhindert (W., E.). — $Cu(C_6H_{10}O_2N)_2$. Hellblaue Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 209° bis 210° (Zers.) (W., E.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol (L., K.; SCH., T.). Die konz. Lösung in Chloroform ist blau, die verdünnte rotviolett (W., E.; SCH., T.). — $C_6H_{11}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther), Tafeln (aus Alkohol). F: 187—188° (W., E.), 188° (L., K.). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (W., E.). — $C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$ (L., K.). Dunkelgelbe Tafeln. F: ca. 190—195° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester (W., E.).

dl-Hygrinsäure-äthylester $C_8H_{15}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von dl-Hygrinsäure mit alkoh. Salzsäure (WILLSTÄTTER, ETTLINGER, *A.* **326**, 126). Beim Destillieren von Hygrinsäure-äthylester-chlormethylat (SCHULZE, TRIER, *B.* **42**, 4655). — Öl. Kp_{12}: 75—76° (korr.) (W., E.); Kp_{18}: 77—79° (SCH., T.). Mischbar mit Alkohol und Äther (SCH., T.), sehr leicht löslich in kaltem, ziemlich schwer in heißem Wasser (W., E.). — Läßt sich durch sukzessive Behandlung mit Methyljodid, Silberoxyd und Salzsäure in salzsaures Stachydrin überführen (SCH., T.). — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Säulen (aus Wasser) (W., E.). F: 110,5°; sehr schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser.

dl-Hygrinsäure-methylamid $C_7H_{14}ON_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von α.δ-Dibrom-butan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester mit Methylamin in Methylalkohol im Rohr auf 135—160° (WILLSTÄTTER, ETTLINGER, *A.* **326**, 109, 119). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-diäthylester (S. 118) mit Methylamin in Benzol oder Methylalkohol im Rohr auf 120—160° (W., E., *A.* **326**, 115, 119). Aus N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-monomethylamid beim Erhitzen für sich oder mit Wasser (W., E., *A.* **326**, 119). — Äußerst hygroskopische Nadeln (aus Petroläther). F: 44—46°. Siedet unzersetzt. Ist unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln. Reagiert stark alkalisch. — $C_7H_{14}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Tafeln. F: 149—150°. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — $2C_7H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Spieße (aus Alkohol) oder orangerote Prismen. F: 197—198° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — **Pikrat** $C_7H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen und Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 214° bis 216° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

N-Methyl-dl-prolin-hydroxymethylat, dl-Hygrinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des dl-Stachydrins $C_7H_{15}O_3N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$. *V.* Findet sich in Form des Anhydrids (dl-Stachydrin) in den Wurzelknollen von Stachys Sieboldii (St. tuberifera) (v. PLANTA, SCHULZE, *L. V. St.* **40**, 280; *Ar.* **231**, 306; *B.* **26**, 939; SCH., *L. V. St.* **46**, 57). In den Blättern des Pomeranzenbaumes Citrus Bigaradia Risso (Folia Aurantii) (JAHNS, *B.* **29**, 2065; SCH., TRIER, *B.* **42**, 4655). — *B.* der Salze bzw. des Anhydrids. dl-Stachydrin entsteht bei aufeinanderfolgender Behandlung von dl-Hygrinsäure-äthylester

mit Methyljodid und Silberoxyd (SCH., T., *B.* **42**, 4657, 4658). Das Natriumsalz des dl-Hygrinsäure-jodmethylats bildet sich aus dl-Hygrinsäure-äthylester-jodmethylat oder N-Methyl-pyrrolidin-[α.α-dicarbonsäure-diäthylester]-jodmethylat beim Kochen mit Natronlauge (WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 1166; W., ETTLINGER, *A.* **326**, 128). — *Darst.* von dl-Stachydrin aus Folia Aurantii: JAHNS, *B.* **29**, 2065; aus Wurzelknollen von Stachys tuberifera: v. P., SCH., *L. V. St.* **40**, 280; *Ar.* **231**, 306, 307; *B.* **26**, 939, 940; SCH., *L. V. St.* **46**, 28, 57. — Die wäßr. Lösung des Chlorids gibt mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Jod-Kaliumjodid und Kaliumwismutjodid Fällungen; die letztgenannte ist im Überschuß des Reagens löslich (v. P., SCH., *Ar.* **231**, 311).

Salze $C_7H_{14}O_2N\cdot Ac$. Chlorid $C_7H_{14}O_2N\cdot Cl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol (v. P., SCH., *Ar.* **231**, 308; *B.* **26**, 940; SCH., *L. V. St.* **46**, 58; J., *B.* **29**, 2066). — $NaC_7H_{13}O_2N\cdot I$. Nicht rein erhalten. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 213—214° (W., E.). — Nitrat. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (v. P., SCH., *Ar.* **231**, 311). — $C_7H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser), Blättchen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 190° und 210° (J., *B.* **29**, 2067; vgl. SCH., T., *B.* **42**, 4657, 4658). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (v. P., SCH., *Ar.* **231**, 310; *B.* **26**, 940). — $2C_7H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Rhombisch (v. HAUSHOFER, *Ar.* **231**, 310; *B.* **26**, 941). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (v. P., SCH., *Ar.* **231**, 309).

Anhydrid, N-Methyl-dl-prolin-methylbetain, dl-Hygrinsäure-methylbetain, dl-Stachydrin $C_7H_{13}O_2N = \begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot\overset{+}{N}(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO\cdot \overset{-}{O} \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SCHULZE, TRIER, *B.* **42**, 4654; *H.* **59**, 234; **67** [1910], 81. — *V.*, *B.* und *Darst.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle mit 1 H_2O von süßem Geschmack; an der Luft zerfließlich (JAHNS, *B.* **29**, 2066). Schmilzt wasserfrei bei 235° (SCH., T., *H.* **67** [1910], 73). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in kaltem Chloroform und in Äther (JAHNS). Optisch inaktiv (SCH., T., *B.* **42**, 4656; *H.* **67** [1910], 69, 73, 96; vgl. YOSHIMURA, T., *H.* **77** [1912], 302). Die beim Erhitzen sich entwickelnden Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot (SCH., T., *H.* **59**, 234). Beständig gegen kalte verdünnte schwefelsaure Kaliumpermanganat-Lösung (SCH., T., *H.* **59**, 233). — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Dimethylamin (J.). Gibt bei Behandlung mit Methanol + Chlorwasserstoff und Einw. von Silberoxyd auf das Reaktionsprodukt dl-Hygrinsäure-methylester-hydroxymethylat (J.).

N-Methyl-dl-prolin-methylester-hydroxymethylat, dl-Hygrinsäure-methylester-hydroxymethylat $C_8H_{17}O_3N = \begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von dl-Stachydrin in Methylalkohol; aus dem Chlorid erhält man durch Behandeln mit Silberoxyd den freien Ester (JAHNS, *B.* **29**, 2067). — Der freie Ester zerfällt schon beim Aufbewahren in dl-Stachydrin und Methylalkohol. — $C_8H_{16}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 85°.

N-Methyl-dl-prolin-äthylester-hydroxymethylat, dl-Hygrinsäure-äthylester-hydroxymethylat $C_9H_{19}O_3N = \begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in mit Alkohol übergossenes dl-Stachydrin (SCHULZE, TRIER, *B.* **42**, 4655). Das Jodid bildet sich bei Einw. von Methyljodid auf dl-Hygrinsäure-äthylester (WILLSTÄTTER, ETTLINGER, *A.* **326**, 126). — Das Chlorid zerfällt bei der Destillation in Hygrinsäure-äthylester und Methylchlorid (SCH., T.). Das Jodid liefert beim Kochen mit Natronlauge das Natriumsalz des dl-Hygrinsäure-jodmethylats (W., E.). — Chlorid. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (SCH., T.). — Jodid $C_9H_{18}O_2N\cdot I$. — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 88—89°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Essigester, unlöslich in Äther (W., E.).

Inakt. N-[α-Brom-isocapronyl]-prolin $C_{11}H_{18}O_3NBr = \begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N[CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von inakt. α-Brom-isocapronylchlorid in eine alkalische Lösung von dl-Prolin unter starker Kühlung (E. FISCHER, ABDERHALDEN, *B.* **37**, 3073). — Nadeln (aus Aceton). F: 159,5—163° (korr.); leicht löslich in heißem Aceton und Alkohol, viel schwerer in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser (E. FI., A.). — Liefert mit Ammoniak inakt. N-[α-Oxy-isocapronyl]-prolin-amid (E. FI., A.; E. FI., REIF, *A.* **363**, 121).

N-[3-Nitro-benzoyl]-dl-prolin $C_{12}H_{12}O_5N_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———————}CH_2\\ H_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Bei Einw. warmer 1n-Natronlauge auf α-Brom-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure (E. Fi., Zemplén, *B.* **42**, 2992). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 90° und 92°. Sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform, Aceton und heißem Alkohol, schwerer in Äther. Löslich in ca. 40 Tln. heißem Wasser. — Wird beim Erhitzen mit Barytwasser in 3-Nitro-benzoesäure und dl-Prolin gespalten. Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin in die optisch aktiven N-[3-Nitro-benzoyl]-proline zerlegen.

dl-Prolin-N-carbonsäure-anilid $C_{12}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———————}CH_2\\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Bei Einw. von Phenylisocyanat auf dl-Prolin in Natronlauge (E. Fi., *B.* **34**, 459). — Krystalle (aus Aceton). Schmilzt bei ca. 170° unter Übergang in 3-Phenyl-1.5-trimethylenhydantoin (Syst. No. 3588). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in heißem Wasser.

Inakt. N-[α-Oxy-isocapronyl]-prolin-amid $C_{11}H_{20}O_3N_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———————}CH_2\\ H_2C\cdot N[CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Bei Einw. von Ammoniak auf inakt. N-[α-Brom-isocapronyl]-prolin (E. Fi., Abderhalden, *B.* **37**, 3074; E. Fi., Reif, *A.* **363**, 121, 134). — Nadeln (aus Essigester) von stark bitterem Geschmack (E. Fi., A.). F: 116—119° (korr.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther (E. Fi., A.). — Spaltet beim Erhitzen auf 145° Ammoniak ab unter Bildung des Lactons des inakt. N-[α-Oxy-isocapronyl]-prolins (E. Fi., A.; E. Fi., R.). Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in inakt. α-Oxy-isocapronsäure, dl-Prolin und Ammoniak zerlegt (E. Fi., R.).

2. Carbonsäuren $C_6H_{11}O_2N$.

1. ***Piperidin-carbonsäure-(2), Piperidin-α-carbonsäure, Hexahydropicolinsäure, Pipecolinsäure*** $C_6H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ |5\ \ 4\ \ \ \ 3|\\ |6\ \ 1\ \ \ \ 2|\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$

a) ***Inakt. Piperidin-α-carbonsäure, dl-Pipecolinsäure*** $C_6H_{11}O_2N$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Bei der Reduktion von Picolinsäure mit Natrium und Alkohol (Ladenburg, *B.* **24**, 640; Mende, *B.* **29**, 2887). Neben 5-Chlor-2-methyl-pyridin beim Erhitzen von 5-Chlor-picolinsäure oder von 4.5-Dichlor-picolinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor auf 160° (Ost, *J. pr.* [2] **27**, 287). Neben Picolinsäure beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-picolinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 155—160° (O., *J. pr.* [2] **27**, 284). — Blättchen (aus Wasser), Krystalle (aus Alkohol). F: 261° (M.), 264° (Willstätter, *B.* **29**, 390). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (L.). Läßt sich mit Weinsäure in die optisch aktiven Komponenten spalten (M.). — $C_6H_{11}O_2N + HCl$. Warzen (aus Wasser) (O.). F: 259—261° (M.), 264° (L.). — $2C_6H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote bis braunrote Prismen. Monoklin prismatisch (Jander, *B.* **24**, 641; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 712). F: 184° (L.; W.). Leicht löslich in Wasser (O.).

Methylester $C_7H_{13}O_2N$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung des salzsauren Salzes der Pipecolinsäure (Ladenburg, *B.* **24**, 642). — $C_7H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln. Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 191°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. —$2C_7H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen.

Äthylester $C_8H_{15}O_2N$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Beim Kochen des salzsauren Salzes der Pipecolinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (Willstätter, *B.* **29**, 390). — Öl. Kp_{760}: 216—217° (korr.); Kp_{20}: 107°.

Inakt. N-Methyl-piperidin-α-carbonsäure-hydroxymethylat, N-Methyl-dl-pipecolinsäure-hydroxymethylat $C_8H_{17}O_3N$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———}CH_2\text{———}CH_2\\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$. $C_8H_{16}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. *B.* Man behandelt N-Methyl-dl-pipecolinsäure-äthylester-jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd und fällt mit Goldchlorwasserstoffsäure (Willstätter, *B.* **29**, 392). — Goldgelbe Prismen (aus Wasser + etwas Alkohol). F: 227—228° (Zers.).

Inakt. N - Methyl - piperidin - α - [carbonsäure - äthylester] - hydroxymethylat, N - Methyl - dl - pipecolinsäure - äthylester - hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_3N$ =
H_2C——CH_2——CH_2
$H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von überschüssigem Methyljodid auf Pipecolinsäure-äthylester in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (WILLSTÄTTER, *B.* **29**, 391). — $C_{10}H_{20}O_2N \cdot I$. Prismen (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 127—128° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Zerfällt bei der Destillation in Methyljodid und (nicht näher beschriebenen) N-Methyl-dl-pipecolinsäure-äthylester. In Natronlauge unverändert löslich; spaltet beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Dimethylamin ab. — $C_{10}H_{20}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus heißem verdünntem Alkohol). F: 78°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Inakt. N - Nitroso - piperidin - α - carbonsäure, N - Nitroso - dl - pipecolinsäure $C_6H_{10}O_3N_2$ = H_2C—CH_2—CH_2 / $H_2C \cdot N(NO) \cdot CH \cdot CO_2H$. Öl (WILLSTÄTTER, *B.* **29**, 390). — Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende alkoholische Lösung dl-Pipecolinsäure-äthylester.

Inakt. N-Nitroso-piperidin-α-carbonsäure-methylester, N-Nitroso-dl-pipecolinsäure-methylester $C_7H_{12}O_3N_2$ = H_2C—CH_2—CH_2 / $H_2C \cdot N(NO) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Pipecolinsäure-methylester-hydrochlorid und Kaliumnitrit (LADENBURG, *B.* **24**, 642). — Öl. Löslich in Äther.

b) ***Rechtsdrehende Piperidin - α - carbonsäure, d - Pipecolinsäure***
$C_6H_{11}O_2N$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H$. *B.* Man vermischt äquimolekulare Mengen dl-Pipecolinsäure und d-Weinsäure in heißer alkoholischer Lösung, läßt erkalten und zerlegt das ausgeschiedene saure d-Tartrat der d-Pipecolinsäure durch Bleiacetat (MENDE, *B.* **29**, 2888). — Tafeln (aus Alkohol). F: 270°. $[\alpha]_D^{25}$: +35,7° (Wasser; p = 10). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Saures d-Tartrat $C_6H_{11}O_2N + C_4H_6O_6$. Krystalle. F: 187°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

c) ***Linksdrehende Piperidin-α-carbonsäure, l-Pipecolinsäure*** $C_6H_{11}O_2N$ =
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H$. *B.* Man vermischt äquimolekulare Mengen dl-Pipecolinsäure und d-Weinsäure in heißer alkoholischer Lösung, saugt nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen sauren d-Tartrat der d-Pipecolinsäure ab, versetzt die Lösung mit l-Weinsäure und zerlegt das ausgeschiedene saure l-Tartrat der l-Pipecolinsäure durch Bleiacetat (MENDE, *B.* **29**, 2889). — F: 270°. $[\alpha]_D^{25}$: —34,9° (Wasser; p = 10). — Saures l-Tartrat. F: 187°.

Eine teilweise racemisierte l-Pipecolinsäure wurde von WILLSTÄTTER (*B.* **34**, 3168) beim Erhitzen von Conhydrin (Bd. XXI, S. 5) mit Chromtrioxyd und verd. Schwefelsäure erhalten. — Prismen und Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 264—265° (Zers.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, fast unlöslich in Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{24}$: —24,7° (Wasser; c = 10). Reagiert neutral. Gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung beständig. — $Cu(C_6H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. — $Cu(C_6H_{10}O_2N)_2 + 3H_2O$. Blaue Blätter (aus Wasser). Zersetzt sich bei 120°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser mit violettblauer Farbe. Wandelt sich beim Digerieren mit Alkohol in hellblaue, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln des Salzes $Cu(C_6H_{10}O_2N)_2 + C_2H_6O$ um, die langsam im Vakuum, rasch bei 105° alkoholfrei werden. — $C_6H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln und Blätter (aus Alkohol). F: ca. 256—258° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — $2C_6H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***Piperidin - carbonsäure - (3), Piperidin - β - carbonsäure, Hexahydronicotinsäure, Nipecotinsäure*** $C_6H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Natrium auf Nicotinsäure (S. 38) in heißem absolutem Alkohol (LADENBURG, *B.* **25**, 2768). Bei Einw. von Natrium auf Chinolinsäure (S. 150) in siedendem Isoamylalkohol (BESTHORN, *B.* **28**, 3153). — Krystalle. F: 249—250°; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und in Äther (L.). — $C_6H_{11}O_2N + HCl$. Krystallmasse. F: 239—240°; leicht löslich

$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ (5 4 3 / 6 1 2) $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$

in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton (L.). — $C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 197° (korr.) (L.), 194° (Zers.) (B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.). — $C_6H_{11}O_2N + HCl + 5HgCl_2$. Würfel. F: 229—231° (Zers.) (L.). — $2C_6H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangerote Prismen (aus Wasser). F: 212—213° (korr.) (L.), 219—220° (Zers.) (B.). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (L.).

Methylester $C_7H_{13}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Nipecotinsäure mit 1 Mol Methyljodid im Rohr auf 100° (LADENBURG, *B.* **25**, 2771). — $C_7H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 215—217°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_7H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rechtwinklige Tafeln. F: 207—208°. Leicht löslich in heißem Wasser.

N-Methyl-piperidin-β-carbonsäure, N-Methyl-nipecotinsäure, Dihydroarecaidin $C_7H_{13}O_2N = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von Arecaidin (S. 15) mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol (JAHNS, *Ar.* **229**, 686). — Undeutliche Krystalle mit 1 H_2O (über Schwefelsäure). Sehr hygroskopisch. Schmilzt wasserfrei bei 162—163°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — $C_7H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 158—159°. — $2C_7H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 215—216° (Zers.).

N-Methyl-piperidin-β-carbonsäure-methylester, N-Methyl-nipecotinsäure-methylester, Dihydroarecolin $C_8H_{15}O_2N = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Nipecotinsäure mit mehr als 2 Mol Methyljodid im Rohr auf 120° (LADENBURG, *B.* **25**, 2771). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der N-Methyl-nipecotinsäure (JAHNS, *Ar.* **229**, 688). — Alkalisch reagierende Flüssigkeit; unzersetzt destillierbar; in jedem Verhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther (J.). — Hydrochlorid. Zerfließliche Prismen (aus Äther-Alkohol) (J.). — $C_8H_{15}O_2N + HBr$. Krystallwarzen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (J.). — $2C_8H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Tafeln. F: 233—235°; leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser (L.).

N-Methyl-piperidin-β-[carbonsäure-methylester]-hydroxymethylat, N-Methyl-nipecotinsäure-methylester-hydroxymethylat, Dihydroarecolin-hydroxymethylat $C_9H_{19}O_3N = \begin{matrix} H_2C——CH_2——CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von Methyljodid auf Dihydroarecolin in Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 730). — Jodid. Säulen oder Warzen (aus Alkohol). F: 155—156°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — — $C_9H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Prismen (aus verd. Methanol). F: 111—112°. Ziemlich leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser.

N-Äthyl-piperidin-β-carbonsäure, N-Äthyl-nipecotinsäure $C_8H_{15}O_2N = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) mit Natrium und siedendem Alkohol (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **40**, 4725). — $C_8H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: ca. 178° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Aceton. — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Prismen. F: 158° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. — $2C_8H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Krystalle. F: 214—215° (korr.; Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol.

N-Nitroso-piperidin-β-carbonsäure, N-Nitroso-nipecotinsäure $C_6H_{10}O_3N_2 = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot N(NO)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von Natriumnitrit in die angesäuerte Lösung des Hydrochlorids der Nipecotinsäure (LADENBURG, *B.* **25**, 2770). — Prismen (aus Wasser). F: 111—112°.

4-Chlor-piperidin-carbonsäure-(3)-nitril, 4-Chlor-3-cyan-piperidin $C_6H_9N_2Cl = \begin{matrix} H_2C\cdot CHCl\cdot CH\cdot CN \\ H_2C—NH—CH_2 \end{matrix}$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Eintragen von 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-aldoxim-(3)-hydrochlorid (Bd. XXI, S. 256) in gekühltes Thionylchlorid

(Wohl, Losanitsch, *B.* **40**, 4699). — Das Hydrochlorid liefert mit Natronlauge 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril (S. 15). — $C_6H_9N_2Cl + HCl$. Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 192—193° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in heißem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton.

3. ***Piperidin-carbonsäure-(4), Piperidin-γ-carbonsäure, Hexahydroisonicotinsäure, Isonipecotinsäure*** $C_6H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Isonicotinsäure mit Natrium und heißem Isoamylalkohol (Ladenburg, *B.* **25**, 2772). — Nadeln. Schwärzt sich bei ca. 300° und ist bei 320° noch nicht geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. — $C_6H_{11}O_2N + HCl$. Prismen. Rhombisch (Milch). F: 228° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. — $2C_6H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. F: 239°.

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2 \\ {}^{5}\;\;{}^{4}\qquad\qquad\quad {}^{3} \\ H_2C{}^{6}\text{—}\overset{1}{NH}\text{—}{}^{2}CH_2 \end{array}$$

N-Nitroso-piperidin-γ-carbonsäure, N-Nitroso-isonipecotinsäure $C_6H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{—}N(NO)\text{—}CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von Isonipecotinsäure mit Natriumnitrit und Salzsäure (Ladenburg, *B.* **25**, 2772). — Nadeln. F: 101°; zersetzt sich bei 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther.

4. *α.α-**Dimethyl-trimethylenimin-α'-carbonsäure*** $C_6H_{11}O_2N = HO_2C\cdot HC{<}{}^{CH_2}_{NH}{>}C(CH_3)_2$ oder *α.α-**Dimethyl-äthylenimin-α'-essigsäure*** $C_6H_{11}O_2N = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC{<}_{NH}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Terebinsäure (Bd. XVIII, S. 377) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160—170° (Corselli, *G.* **21** I, 271). — Blätter (aus siedendem Wasser). F: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — $AgC_6H_{10}O_2N$. Krystalle (aus Wasser).

N-Nitrosoderivat $C_6H_{10}O_3N_2 = HO_2C\cdot HC{<}{}^{CH_2}_{N(NO)}{>}C(CH_3)_2$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC{<}_{N(NO)}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von nitrosen Gasen (aus Kaliumnitrit und Salzsäure) auf die freie Säure (C., *G.* **21** I, 272). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170°.

3. Carbonsäuren $C_7H_{13}O_2N$.

1. *α-**Piperidylessigsäure*** $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von α-Pipecolyl-carbinol mit Chromtrioxyd in warmer schwefelsaurer Lösung (Koenigs, Hoppe, *B.* **35**, 1348; **36**, 2906). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214°. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. — $C_7H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 180—182°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Eisessig und Chloroform. — $C_7H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$ (bei 100° getrocknet). Gelbe Nadeln. F: 171—172° (Zers.). — Chloroplatinat. Hellgelbes Krystallpulver. F: 203° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

2. ***2-Methyl-piperidin-carbonsäure-(5), 6-Methyl-nipecotinsäure, α-Pipecolin-β'-carbonsäure*** $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(5) mit Natrium und Isoamylalkohol (Auerbach, *B.* **25**, 3491). — Prismen mit $^1/_2$ H_2O (aus Alkohol + Äther). Hygroskopisch. Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 239°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sonst unlöslich. — $C_7H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 221—222°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzin, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol. Sehr leicht löslich in konz. Salzsäure. — $C_7H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 185°. — Chloroplatinat. Wasserhaltige Krystalle. Schmilzt krystallwasserfrei bei 199° (Zers.).

3. *γ-**Piperidylessigsäure*** $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{——}NH\text{——}CH_2 \end{array}$ oder ***4-Methyl-piperidin-carbonsäure-(3), 4-Methyl-nipecotinsäure, γ-Pipecolin-β-carbonsäure*** $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H \\ H_2C\text{—}NH\text{—}CH_2 \end{array}$. *B.* Entsteht neben 4-Methyl-pyridin und der isomeren Säure $C_7H_{13}O_2N$ (s. No. 4) beim Erhitzen von d-β-Cincholoiponsäure

(S. 128) mit konz. Schwefelsäure auf 260—270° (SKRAUP, *M.* **17**, 368, 370). — Dunkelroter Sirup. Unlöslich in Alkohol. — $C_7H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3 + {}^1/_2H_2O$. Blätter (aus Wasser). F: 174°. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. ***4-Methyl-piperidin-carbonsäure-(3), 4-Methyl-nipecotinsäure, γ-Pipecolin-β-carbonsäure*** $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H \\ H_2C —— NH —— CH_2 \end{array}$ oder ***γ-Piperidyl-essigsäure*** $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2 \\ H_2C —— NH —— CH_2 \end{array}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Dunkelroter Sirup. Sehr leicht löslich in Alkohol (SK., *M.* **17**, 370). — Chloroaurat. Platten. F: 197—198°. — $2C_7H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. Orangefarbene Krystallkörner. F: 200—202° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in warmer verdünnter Salzsäure.

4. β-[α-Piperidyl]-propionsäure, α-Pipecolylessigsäure $C_8H_{15}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Beim Kochen der mit etwas Salzsäure angesäuerten wäßrigen Lösung des salzsauren α-Pipecolylessigsäure-äthylesters (LÖFFLER, KAIM, *B.* **42**, 98). — Rechtwinklige Tafeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). F (wasserfrei): 147—148°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt bei der trocknen Destillation Piperolidon-(2) (Bd. XXI, S. 261). — $C_8H_{15}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 188°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 151°. — $2C_8H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. F: 197°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Äthylester $C_{10}H_{19}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Man reduziert β-[α-Pyridyl]-acrylsäure mit Natrium und siedendem Alkohol und dampft die mit Wasser und Salzsäure versetzte Lösung zur Trockne ein (LÖFFLER, KAIM, *B.* **42**, 97). — Öl. Kp_{21}: 143—144°. D_4^{15}: 1,0214. Leicht löslich in Äther. — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 122°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 127—128°. — $2C_{10}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: ca. 127—130°.

5. Carbonsäuren $C_9H_{17}O_2N$.

1. ***[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-essigsäure, Cincholoipon*** $C_9H_{17}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C —— NH —— CH_2 \end{array}$. *B.* Durch Reduktion von Merochinen (Syst. No. 3245) mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub (KOENIGS, *B.* **35**, 1350; *A.* **347**, 210). Bei mehrstündigem Kochen von 6-Oximino-3-äthyl-chinuclidin (Bd. XXI, S. 264) mit verd. Salzsäure (RABE, NAUMANN, *A.* **365**, 364). Neben Lepidin beim Erhitzen von Dihydrocinchen (Syst. No. 3487) mit 25%iger Phosphorsäure im Rohr auf 170—180° (K., *B.* **27**, 1504). Bei der Oxydation von Cinchotin (Hydrocinchonin, Syst. No. 3512) durch Chromtrioxyd und verd. Schwefelsäure (K., HOERLIN, *B.* **27**, 2292; SKRAUP, *M.* **16**, 173; vgl. SK., *M.* **9**, 805). Bei der Oxydation von hydrochininhaltigem Chinin, hydrochinidinhaltigem Chinidin oder von hydrocinchonidinhaltigem Cinchonidin (SK., *M.* **10**, 49; SK., WÜRSTL, *M.* **10**, 220, 222; vgl. SK., *M.* **16**, 173). — Krystalle (aus Methanol). Schmilzt bei 236° unter Zersetzung (K., H.). In wäßr. Lösung linksdrehend (K., *A.* **347**, 212). — Cincholoipon gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung allmählich Cincholoiponsäure (Syst. No. 3274) (SK., *M.* **9**, 809, 811). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht 3-Äthyl-pyridin (SK., *M.* **9**, 812). — $C_9H_{17}O_2N + HCl$. Gelbe Krystalle. Rhombisch bisphenoidisch (LIPPITSCH, *M.* **9**, 806; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 721). F: 198—200° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in Salzsäure (SK., *M.* **9**, 805). $[\alpha]_D^{20}$: —5,6° (Wasser; p = 10) (K., *A.* **347**, 212; vgl. SK., *M.* **9**, 809). — $C_9H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln oder Nadeln. F: 203° (Zers.); sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (SK., *M.* **9**, 807). — $2C_9H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 3^1/_2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (SK., *M.* **9**, 808).

Cincholoipon-äthylester $C_{11}H_{21}O_2N = HNC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von salzsaurem Cincholoipon und längeren Aufbewahren der Flüssigkeit (SKRAUP, *M.* **16**, 177) oder bei 1-stündigem Kochen von salzsaurem Cincholoipon mit alkoh. Salzsäure (RABE, NAUMANN, *A.* **365**, 364). — Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (SK.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht unreines 3-Äthyl-4-[β-oxy-äthyl]-piperidin, das beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor

in die aktive Form des 3-Äthyl-4-[β-jod-äthyl]-piperidins (Bd. XX, S. 129) übergeht (Koenigs, *B.* 37, 3246; K., Bernhart, *B.* 38, 3057). — $C_{11}H_{21}O_2N + HCl$ (Sk.). Krystalle (aus Chloroform + Essigester). F: 158° (K., *A.* 347, 212; R., N.). Leicht löslich in Chloroform (K., *A.* 347, 212). — Chloroaurat. F: 100—102° (Sk.).

N-Methyl-cincholoipon-nitril $C_{10}H_{18}N_2 = CH_3\cdot NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf Isonitroso-methyl-cinchotintoxin (Syst. No. 3594) in Chloroform und nachfolgender Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser (Rabe, *B.* 40, 2014). — Flüssigkeit von piperidinartigem Geruch. Kp_{80-85}: 186—187° (korr.). D_4^{20}: 0,9366. n_D^{20}: 1,4707. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Pikrat $C_{10}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 142°. — Pikrolonat $C_{10}H_{18}N_2 + C_{10}H_8O_5N_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 208°.

N-Methyl-cincholoipon-hydroxymethylat $C_{11}H_{23}O_3N = (HO)(CH_3)_2NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. — Chlorid. *B.* Man erhitzt Cincholoipon mit Methyljodid und Methanol auf 100° und führt das entstandene Jodid durch Silberchlorid in das Chlorid über (Skraup, *M.* 9, 816). — $C_{11}H_{22}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

N-Methyl-cincholoipon-nitril-hydroxymethylat $C_{11}H_{22}ON_2 = (HO)(CH_3)_2NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. — Jodid $C_{11}H_{21}N_2\cdot I$. *B.* Aus äquivalenten Mengen von N-Methyl-cincholoipon-nitril und Methyljodid in Methanol (Rabe, *B.* 40, 2015). Nadeln. Zersetzt sich bei etwa 270°.

N-Acetyl-cincholoipon $C_{11}H_{19}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Cincholoipon mit Essigsäureanhydrid (Skraup, *M.* 9, 813). — Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (Lippitsch; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 721). F: 121°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther; leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — $AgC_{11}H_{18}O_3N + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisch.

N-Nitroso-cincholoipon $C_9H_{16}O_3N_2 = ON\cdot NC_5H_8(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem Cincholoipon mit Natriumnitrit und Salzsäure (Skraup, *M.* 9, 817). — Blättchen. F: 83—84°. — $Ca(C_9H_{15}O_3N_2)_2 + 2H_2O$. Prismen. Mäßig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

[1-Äthyl-3-(α.β-dibrom-äthyl)-piperidyl-(4)]-essigsäure-äthylester, N-Äthyl-merochinen-äthylester-dibromid $C_{13}H_{23}O_2NBr_2 = C_2H_5\cdot NC_5H_8(CHBr\cdot CH_2Br)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht bei der Einw. von Brom auf bromwasserstoffsauren N-Äthyl-merochinen-äthylester in Chloroform unter Kühlung (Koenigs, *B.* 30, 1336; *A.* 347, 225). Das Hydrobromid liefert bei mehrstündigem Kochen mit verd. Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid des Lactons der [1-Äthyl-3-(β-brom-α-oxy-äthyl)-piperidyl-(4)]-essigsäure (Syst. No. 4272). — $C_{13}H_{23}O_2NBr_2 + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (Zers.).

2. ***2.2.4-Trimethyl-piperidin-carbonsäure-(5), 4.6.6-Trimethyl-nipecotinsäure*** $C_9H_{17}O_2N$ =

$$\begin{array}{c} HO_2C\cdot HC\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ H_2C\text{——}NH\text{——}C(CH_3)_2 \end{array}$$

. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium und Isoamylalkohol auf 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin (Syst. No. 3366) (Issoglio, *C.* 1908 II, 1444). — Prismen mit $\frac{1}{2}H_2O$. F (wasserfrei): 123° (Zers.).

3. ***2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)*** $C_9H_{17}O_2N$ =

$$\begin{array}{c} H_2C\text{———}CH\cdot CO_2H \\ (CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$

. *B.* Beim Erhitzen des Amids (S. 13) mit rauchender Salzsäure (D: 1,19) auf 130° (Pauly, Hültenschmidt, *B.* 36, 3358). — Prismatische Nadeln mit $1H_2O$. F (wasserfrei): 220° (Zers.). Löslich in ca. 2 Tln. kaltem Wasser, schwerer löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen auf 240—250° erhält man das carbamidsaure Salz des 5-Amino-2.5-dimethyl-hexens-(2) und 2.2-Dimethyl-4-isopropyliden-pyrrolidon-(5) (Bd. XXI, S. 263). Ist gegen Permanganat beständig. Nur wenig giftig. — $C_9H_{17}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 234°. — $2C_9H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. Zersetzt sich bei 216°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_{10}H_{19}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3) (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3359). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{760}: 206° (korr.). Flüchtig mit Wasserdampf und Ätherdampf. D^{24}: 0,958. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{11}H_{21}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ (CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. Kp_{748}: 217° (korr.) (P., H., *B.* **36**, 3360).

Amid $C_9H_{18}ON_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH\cdot CO\cdot NH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Bei der Reduktion von 2.2.5.5-Tetramethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3)-amid (S. 21) mit Natriumamalgam (PAULY, ROSSBACH, *B.* **32**, 2008; P., D. R. P. 109346; *C.* **1902** II, 405; *Frdl.* **5**, 800). — Die wasserhaltigen Krystalle (aus Toluol) werden erst durch Erhitzen auf 180—200° und nachfolgende Destillation im Vakuum wasserfrei. F: 129—130°. Kp_{13}: 157—159,5°. Das wasserhaltige Amid ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in kaltem Wasser, Benzol, Toluol und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumhypobromit-Lösung 3-Amino-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin (P., R., *B.* **32**, 2005; P., *A.* **322**, 97). — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (P., R.). — $C_9H_{18}ON_2 + HBr$. Prismen. F: 256° (P., R.). — $C_9H_{18}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 210° (P., R.). Löslich in 2 Tln. heißem Wasser. — $2C_9H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 105°). Orangefarbene Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (P., R.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 189° (P., R.).

Methylamid $C_{10}H_{20}ON_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (P., D.R.P. 109346; *C.* **1900** II, 405; *Frdl.* **5**, 800). — F: 50°. Sehr hygroskopisch.

1.2.2.5.5 - Pentamethyl - pyrrolidin - carbonsäure - (3) $C_{10}H_{19}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH\cdot CO_2H \\ (CH_3)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Amids (s. u.) mit rauchender Salzsäure (D: 1,19) auf 130° (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3360). — Schwach bitter schmeckende Tafeln mit $2^1/_2H_2O$. F: 129°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen auf 250—280° erhält man 5-Methylamino-2.5-dimethyl-hexen-(2) und 1.2.2-Trimethyl-4-isopropyliden-pyrrolidon-(5). — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl$. Prismen. F: 256° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. Orangerote Krystalle. F: 197—198° (Zers.). Löslich in 2 Tln. heißem Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

1.2.2.5.5 - Pentamethyl - pyrrolidin - carbonsäure - (3) - methylester $C_{11}H_{21}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Behandeln von 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-methylester in Alkohol mit der entsprechenden Menge Methyljodid (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3361). — Unangenehm narkotisch riechende Flüssigkeit. Kp: 218° (korr.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln. — $C_{11}H_{21}O_2N + HI$. Krystallwarzen (aus wenig heißem Alkohol). F: 192° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, schwer in heißem Essigester.

1.2.2.5.5 - Pentamethyl - pyrrolidin - carbonsäure - (3) - äthylester $C_{12}H_{23}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ (CH_3)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. Kp_{760}: 227° (korr.); Kp_{14}: 108—109°; D^{15}: 0,955 (P., H., *B.* **36**, 3361).

1.2.2.5.5-Pentamethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-amid $C_{10}H_{20}ON_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH\cdot CO\cdot NH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Bei Einw. von Methyljodid auf 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-amid in Methanol (PAULY, ROSSBACH, *B.* **32**, 2010; P., D.R.P. 109349; *C.* **1900** II, 406; *Frdl.* **5**, 802). Bei der Reduktion von 1.2.2.5.5-Pentamethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3)-amid (S. 22) mit Natriumamalgam (P., D. R. P. 109346; *C.* **1900** II, 405; *Frdl.* **5**, 800). — Wasserhaltige Nadeln oder Prismen (aus Aceton). F (wasserfrei): 142° bis 144°; Kp_{11}: 165—167°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol, Aceton, Äther und Ligroin (P., R.). — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumhypobromit-Lösung 3-Amino-1.2.2.5.5-pentamethyl-pyrrolidin (P., SCHAUM, *B.* **34**, 2289; P., *A.* **322**, 108). — $C_{10}H_{20}ON_2 + HI$. Prismen (aus 80%igem Alkohol). Schmilzt oberhalb 250°; leicht löslich

in Wasser, schwerer in Alkohol (P., R.). — **Chloroaurat.** Tafeln (aus Wasser). F: 172° (P., R.). — **Chloroplatinat.** Stäbchen. F: 227° (P., R.). — **Pikrat** $C_{10}H_{20}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 160° (P., R.).

1.2.2.5.5-Pentamethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-methylamid $C_{11}H_{22}ON_2$ = H_2C——$CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ / $(CH_3)_2C \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von Methyljodid auf 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-methylamid in Methanol (PAULY, D. R. P. 109349; *C.* **1900** II, 406; *Frdl.* **5**, 802). Durch Reduktion von 1.2.2.5.5-Pentamethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3)-methylamid (S. 22) mit Natriumamalgam (P., D. R. P. 109346; *C.* **1900** II, 405; *Frdl.* **5**, 800). — Prismen (aus Ligroin). F: 100°.

1.2.2.5.5-Pentamethyl-pyrrolidin-[carbonsäure-(3)-amid]-hydroxymethylat $C_{11}H_{24}O_2N_2$ = H_2C——$CH \cdot CO \cdot NH_2$ / $(CH_3)_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot C(CH_3)_2$. — **Jodid** $C_{11}H_{23}ON_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.2.5.5-Pentamethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-amid mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (P., H., *B.* **36**, 3362). Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 255°. Löslich in 5 Tln. heißem Wasser. Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge γ-Dimethylamino-α-isopropyliden-isocapronsäure-amid.

1-Nitroso-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-amid $C_9H_{17}O_2N_3$ = H_2C——$CH \cdot CO \cdot NH_2$ / $(CH_3)_2C \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer schwach sauren Lösung des 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-amids in wenig Wasser mit Natriumnitrit (PAULY, ROSSBACH, *B.* **32**, 2009). — Nadeln (aus Wasser). F: 229°.

6. β-[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-propionsäure, Homocincholoipon $C_{10}H_{19}O_2N$ = $H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH \cdot C_2H_5$ / H_2C——NH——CH_2.

β-[1-Methyl-3-äthyl-piperidyl-(4)]-propionsäure, N-Methyl-homocincholoipon $C_{11}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot NC_5H_8(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten aus dem Oxim des Methyl-cinchotintoxins (Syst. No. 3570) durch BECKMANNsche Umlagerung mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in Chloroform und nachfolgende Spaltung des Reaktionsprodukts durch Kochen mit Salzsäure (KOENIGS, BERNHART, IBELE, *B.* **40**, 2881). — $C_{11}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystallinisch. Schmilzt unscharf bei 120°.

β-[1-Methyl-3-äthyl-piperidyl-(4)]-propionsäure-äthylester, N-Methyl-homocincholoipon-äthylester $C_{13}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot NC_5H_8(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — $C_{13}H_{25}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver; schmilzt unscharf zwischen 80° und 100° (K., B., I., *B.* **40**, 2881).

2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_6H_9O_2N$.

1. *Derivat einer Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2)* $C_6H_9O_2N$ = $NC_5H_8 \cdot CO_2H$ *mit unbekannter Lage der Doppelbindung.*

4(oder 5)-Chlor-x.x.x.x-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2), 4(oder 5)-Chlor-x.x.x.x-tetrahydro-picolinsäure $C_6H_8O_2NCl = NC_5H_7Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-picolinsäure mit Zinn und Salzsäure (OST, *J. pr.* [2] **27**, 283). — Blättchen. F: 265° bis 270° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Kupferacetat einen in Wasser unlöslichen blauen Niederschlag. — $C_6H_8O_2NCl + HCl$. Tafeln und Prismen. Leicht löslich in Wasser.

2. *1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), Δ^3-Piperidein-carbonsäure-(3), 1.2.5.6-Tetrahydro-nicotinsäure, Guvacin* $C_6H_9O_2N$ = $H_2C \cdot CH:C \cdot CO_2H$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$. Zur Konstitution des Guvacins vgl. FREUDENBERG, *B.* **51** [1918], 976, 1676. — *V.* In den Arecanüssen (Betelnüssen; von Areca Catechu L.) (JAHNS, *Ar.* **229**, 674, 693). — *B.* Aus salzsaurem 4-Chlor-3-cyan-piperidin durch Eindampfen mit rauchender Salzsäure und folgendes Erwärmen mit Barytwasser (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **40**, 4701). —

Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 271—272° (Zers.) (J., *Ar.* **229**, 693). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (J.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (J.). — Spaltet beim Erhitzen mit überschüssigem Bariumhydroxyd Ammoniak ab (J.). Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub 3-Methyl-pyridin (J.; vgl. Fr., *B.* **51**, 1675). Das Hydrochlorid reagiert mit Natriumnitrit-Lösung auf dem Wasserbad unter Bildung des N-Nitroso-Derivats (J.). Beim Erhitzen mit 2 Mol methylschwefelsaurem Kalium und 2 Mol Natriummethylat in Methanol auf 140—150° erhält man hauptsächlich Arecaidin (s. u.), außerdem anscheinend Guvacinmethylester und Arecaidin-methylbetain (J.; vgl. Fr., *B.* **51**, 1675). Beim Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht N-Acetyl-guvacin (J.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (J.). — $C_6H_9O_2N + HCl$. Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 309—314° (korr.) (W., L.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in verd. Salzsäure (J.). — $C_6H_9O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 190°, bei raschem Erhitzen bei 196° (korr.) unter Zersetzung (W., L.); F: 194—195° (J.). Löslich in Wasser, Alkohol und feuchtem Äther, unlöslich in absol. Äther und Benzol (W., L.). — $2C_6H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 215° und 224° (korr.) unter Zersetzung (W., L.). — $2C_6H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 210° dunkel und schmilzt einige Grade höher unter Zersetzung (J.).

Nitril, 3-Cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin $C_6H_8N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH:C\cdot CN \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus salzsaurem 4-Chlor-3-cyan-piperidin durch Behandeln mit Natronlauge (Wohl, Losanitsch, *B.* **40**, 4700). — Farblose Flüssigkeit. $Kp_{0,2}$: 48°. Kp_{12}: 107,5° (korr.). Färbt sich beim Aufbewahren gelb. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Natrium-malonester in Alkohol ein Produkt, das beim Kochen mit Barytwasser je nach der Dauer des Erhitzens vorwiegend dl-α-Cincholoiponsäure, ihr Monoamid oder Mononitril, beim Kochen mit rauchender Salzsäure dl-α- und dl-β-Cincholoiponsäure gibt. — $2C_6H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 208—209° (korr.). Leichter löslich in heißem Wasser als in kaltem, schwer in verdünntem, unlöslich in absolutem Alkohol.

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure, N-Methyl-guvacin, Arecaidin $C_7H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} H_2C—CH=C\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. H. Meyer, *M.* **23**, 22; Wohl, *B.* **40**, 4682; W., Johnson, *B.* **40**, 4712. — *V.* In den Arecanüssen (Betelnüssen; von Areca Catechu L.) (Jahns, *Ar.* **229**, 675). — *B.* Beim Erhitzen von Guvacin mit Kaliummethylsulfat und Natriummethylat-Lösung auf 140—150° (Ja., *Ar.* **229**, 698; vgl. Freudenberg, *B.* **51** [1918], 978, 1668). Aus Arecolin (s. u.) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150°, durch Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure oder durch kurzes Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser (Ja., *Ar.* **229**, 679). Durch Reduktion von Nicotinsäure-methylester-chlormethylat (Ja., *Ar.* **229**, 691) oder Trigonellin (Mey., *M.* **21**, 927 Anm. 4) mit Zinn und heißer Salzsäure. Durch Eindampfen von 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-nitril mit rauchender Salzsäure und Erwärmen des Rückstands mit Barytwasser (Wohl, Johnson, *B.* **40**, 4716).

Tafeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol); schmilzt wasserfrei bei 223—224° (Zers.) (Ja., *Ar.* **229**, 680), 222—223° (korr.; Zers.) (W., Jo.); aus absol. Alkohol umkrystallisiertes Arecaidin schmilzt bei 232° (korr.) (W., Jo.). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, fast unlöslich in absol. Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol (Ja.; W., Jo.). Die verdünnte wäßr. Lösung reagiert neutral (Ja.; Mey.; W., Jo.), die konz. Lösung reagiert schwach sauer (Ja.; W., Jo.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol 1-Methyl-piperidin-carbonsäure-(3) (Ja.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 240° entsteht Methylchlorid, beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd Methylamin (Ja.). — $C_7H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln. Färbt sich bei 240—250° dunkel; schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 257° bis 258° unter Aufschäumen; zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 262—263° (korr.) (W., Jo.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — $C_7H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 197—198° (Ja.), 197—198° (korr.) (W., Jo.). Leicht löslich in absol. Alkohol (W., Jo.). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung scheidet sich Gold ab (Ja.; W., Jo.). — $2C_7H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 208—209° (Ja.), 225—226° (korr.; Zers.; bei schnellem Erhitzen) (W., Jo.).

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-methylester, 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-methylester, Arecolin $C_8H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} H_2C—CH=C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *V.* In den Arecanüssen (Betelnüssen; von Areca Catechu L.)

(JAHNS, *Ar.* **229**, 673). — *B.* Aus Arecaidin und Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (JA., *Ar.* **229**, 681). — Öl. Kp: 209° (unkorr.) (JA.). Mit Wasserdampf flüchtig (JA.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (JA.). Reagiert stark alkalisch (JA.). — Gegen Luftsauerstoff beständig (H. MEYER, *M.* **23**, 26). Gibt mit Kaliumwismutjodid einen granatroten Niederschlag (JA.). — Arecolin ist giftig und wirkt wurmtreibend (MARMÉ; vgl. JA.). Zur physiologischen Wirkung vgl. ferner H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 193, 202, 206, 221, 225, 227, 283, 300, 525, 671; vgl. H. MEIER, *C.* **1907** I, 578. — Hydrochlorid. Sehr zerfließliche Nadeln. F: 157—158° (korr.) (WOHL, JOHNSON, *B.* **40**, 4719). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{13}O_2N+HBr$. Prismen (aus Alkohol). F: 167—168° (JA.), 167—169° (korr.) (W., Jo.), 170—171° (Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 72). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (JA.; W., Jo.), unlöslich in Äther (W., Jo.). An der Luft beständig (JA.; W., Jo.). Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch. — $C_8H_{13}O_2N+HCl+AuCl_3$. Gelbes Öl (JA.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — $2C_8H_{13}O_2N+2HCl+PtCl_4$. Orangerote Tafeln. Rhombisch (LIEBSCHER, *Ar.* **229**, 678). F: 176° (Zers.) (JA.).

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-äthylester, Arecaidin-äthylester $C_9H_{15}O_2N$ = $\begin{matrix} H_2C—CH{=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Arecaidin und Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (JAHNS, *Ar.* **229**, 682). — Alkalisch reagierende Flüssigkeit. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. — $2C_9H_{15}O_2N+2HCl+PtCl_4$ (bei 80°). Amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Wasser.

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-nitril, 1-Methyl-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin $C_7H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C—CH{=}C\cdot CN \\ H_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus salzsaurem 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldoxim-(3) durch Umsetzung mit Thionylchlorid in der Kälte (WOHL, JOHNSON, *B.* **40**, 4716). — Beim Eindampfen des Hydrochlorids mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad und Erwärmen des Rückstands mit Barytwasser erhält man Arecaidin. — $C_7H_{10}N_2+HCl$. F: 230,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem verdünntem Alkohol, schwer in kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton.

Anhydrid des 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylats, 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-methylbetain, Anhydrid des Arecaidin-hydroxymethylats, Arecaidin-methylbetain $C_8H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} H_2C—CH{=}C\cdot CO\cdot \overline{O} \\ H_2C\cdot \overset{+}{N}(CH_3)_2\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Silberoxyd auf Arecolin-jodmethylat (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 615). — Prismen mit 2 H_2O (aus Alkohol). Verliert 1 Mol Krystallwasser über Schwefelsäure, das zweite bei 130°. Schmilzt krystallwasserfrei bei 248° (Zers.) (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 615). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Aceton. — Liefert beim Erhitzen auf 240° eine Verbindung $C_7H_{13}N$ (s. u.) und andere Produkte.

Verbindung $C_7H_{13}N$. *B.* Beim Erhitzen von Arecaidin-methylbetain (s. o.) auf 240° (WILLSTÄTTER, *B.* **35**, 615). — Öl. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Addiert Brom. — $C_7H_{13}N+HCl+AuCl_3$. Bronzegelbe Blättchen. F: 66° bis 67°. — $2C_7H_{13}N+2HCl+PtCl_4$. Hellrote Krystalle. F: 116—118°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-[carbonsäure-(3)-methylester]-hydroxymethylat, 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-methylester-hydroxymethylat, Arecolin-hydroxymethylat $C_9H_{17}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C—CH{=}C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht aus Arecolin und Methyljodid in Methanol (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 729). — Jodid $C_9H_{16}O_2N\cdot I$. Prismen. F: 173—174°; sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Methanol und Aceton, fast unlöslich in Äther (W., *B.* **30**, 729). Spaltet erst beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Dimethylamin ab unter Bildung einer öligen Fettsäure (W., *B.* **30**, 730). Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd Arecaidin-methylbetain (W., *B.* **35**, 615). — $C_9H_{16}O_2N\cdot Cl+AuCl_3$. Gelbe Blätter (aus Methanol). F: 134—135°; sehr leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Methanol (W., *B.* **30**, 730).

1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure $C_8H_{13}O_2N = \begin{array}{l} H_2C—CH{=}C\cdot CO_2H \\ H_2\dot{C}\cdot N(C_2H_5)\cdot \dot{C}H_2 \end{array}$. *B.* Aus 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-nitril durch Eindampfen mit rauchender Salzsäure und Erwärmen des Rückstands mit Barytwasser (Wohl, Losanitsch, *B.* **40**, 4724). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol 1-Äthyl-piperidin-carbonsäure-(3). — $C_8H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: ca. 232—233° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem absolutem Alkohol, leichter in heißem, unlöslich in Äther und Aceton. — $C_8H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 214—215° (korr.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton in der Kälte, leichter in der Hitze, unlöslich in Äther. — $2C_8H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 229° (korr.); geringe Zersetzung tritt auch bei längerem Erhitzen auf 105—107° ein. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, unlöslich in absol. Alkohol.

1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-nitril, 1-Äthyl-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin $C_8H_{12}N_2 = \begin{array}{l} H_2C—CH{=}C\cdot CN \\ H_2\dot{C}\cdot N(C_2H_5)\cdot \dot{C}H_2 \end{array}$. *B.* Durch Eintragen von salzsaurem 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldoxim-(3) in eisgekühltes Thionylchlorid (Wohl, Herzberg, Losanitsch, *B.* **38**, 4168; W., L., *B.* **40**, 4723). — Wasserhelle, sich rot färbende Flüssigkeit. $Kp_{0,04}$: 51° bis 53° (W., L.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (W., L.). — Liefert beim Eindampfen mit rauchender Salzsäure und Erwärmen des Rückstands mit Barytwasser 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) (W., L.). — $C_8H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sublimiert langsam bei 110°; schmilzt bei 265—266° (korr.) (W., H., L.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — $C_8H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Krystalle. Beginnt bei 110° sich zu zersetzen und schmilzt bei 144—145° (korr.) unter starkem Schäumen (W., L.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

1-Acetyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), N-Acetyl-guvacin $C_8H_{11}O_3N = \begin{array}{l} H_2C—CH{=}C\cdot CO_2H \\ H_2\dot{C}\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot \dot{C}H_2 \end{array}$. *B.* Durch Kochen von Guvacin mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (Jahns, *Ar.* **229**, 696). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 189° bis 190°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

1-Nitroso-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), N-Nitroso-guvacin $C_6H_8O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C—CH{=}C\cdot CO_2H \\ H_2\dot{C}\cdot N(NO)\cdot \dot{C}H_2 \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von Guvacinhydrochlorid mit der berechneten Menge Natriumnitrit auf dem Wasserbad (Jahns, *Ar.* **229**, 695). — Nadeln. F: 167—168°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther.

2. 2.5-Dimethyl-Δ^4-pyrrolin-carbonsäure-(2)

$C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{l} HC——CH_2 \\ CH_3\cdot \ddot{C}\cdot NH\cdot \dot{C}(CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Man erwärmt Acetonylaceton mit einer wäßr. Lösung von Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid im geschlossenen Gefäß auf 60°, leitet in die gekühlte Lösung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, verdünnt mit Wasser und kocht (Zelinsky, Schlesinger, *B.* **40**, 2886). — Gelbes Harz. F: ca. 72° (Zers.) (Schl., *B.* **42**, 1159). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Schl.). — Gibt bei der Destillation mit Kalk 2.5-Dimethyl-pyrrol und 2.5-Dimethyl-pyrrolin (Schl.). Das Hydrochlorid entfärbt momentan Kaliumpermanganat (Schl.). — $C_7H_{11}O_2N + HCl$. Krystalle (aus konz. Salzsäure). Schmilzt unscharf bei ca. 178° unter Zersetzung (Schl.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Z., Schl.). — $Cu(C_7H_{10}O_2N)_2$. Hellblaue Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird in neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt (Z., Schl.).

3. Nortropan-carbonsäure-(2)

$C_8H_{13}O_2N$, Formel I.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} H_2C—CH—CH\cdot CO_2H \\ \quad|\qquad NH\quad CH_2 \\ H_2C—CH—CH_2 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} H_2C—CH——CH\cdot CO_2H \\ \quad|\qquad N\cdot CH_3\quad CH_2 \\ H_2C—CH——CH_2 \end{array}$$ [1])

Tropan-carbonsäure-(2), Hydroekgonidin $C_9H_{15}O_2N$, Formel II. Zur

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurden von v. Braun und E. Müller (*B.* **51** [1918], 235) und Gadamer und John (*Ar.* **259** [1921], 227) zwei stereoisomere Formen aufgefunden. Die obigen Angaben beziehen sich auf Gemische.

Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, W. MÜLLER, *B.* **31**, 2657. — *B.* Durch Reduktion von Anhydroekgonin oder dessen Äthylester mit Natrium in siedendem Amylalkohol (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 711, 712; D. R. P. 94175; *C.* **1898** I, 228; *Frdl.* **4**, 1214). — Sehr hygroskopische Nadeln mit $^1/_2\,H_2O$ (nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum). Schmilzt wasserfrei bei 200° (W.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in heißem Essigester, unlöslich in Äther (W.). — Gegen Kaliumpermanganat beständig (W.). — $C_9H_{15}O_2N + HCl$. Sehr hygroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 234—236° (W.), 232—235° (GADAMER, AMENOMIYA, *Ar.* **242**, 10). Sehr leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Essigester (W.). $[\alpha]_D$: —3,6° (Wasser: p = 9) (G., A.). — $C_9H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blätter mit 3 H_2O (W.), 5 H_2O (G., A.). Schmilzt wasserfrei bei 210—212° (W.), 227° (G., A.). — $2C_9H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle mit $1^1/_2H_2O$ (aus Wasser), mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol) (W.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol.

Tropan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{11}H_{19}O_2N = CH_3\cdot NC_7H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von Hydroekgonidin-hydrochlorid (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 714). — Farbloses Öl von schwachem basischem Geruch. Kp_{20}: 137° bis 139° (korr.). Löst sich leichter in kaltem als in warmem Wasser. — Die Verseifung wird erst bei eintägigem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf Temperaturen oberhalb 160° nahezu quantitativ. Scheidet aus Silbernitrat Silberoxyd ab. — $C_{11}H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 121—122°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Tropan-carbonsäure-(2)-amid $C_9H_{16}ON_2 = CH_3\cdot NC_7H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Tropan-carbonsäure-(2)-äthylester mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140° (WILLSTÄTTER, W. MÜLLER, *B.* **31**, 2660). — Tafeln. F: 126—127°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, löslich in Äther. Ist im Kohlendioxyd-Strom sublimierbar. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumhypobromit in wäßr. Lösung 2-Amino-tropan.

Tropan-carbonsäure-(2)-hydrazid $C_9H_{17}ON_3 = CH_3\cdot NC_7H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von Tropan-carbonsäure-(2)-äthylester mit Hydrazinhydrat (WILLSTÄTTER, W. MÜLLER, *B.* **31**, 2665). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung, Kochen des entstandenen Azids mit Wasser und Erhitzen des erhaltenen Produkts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° 2-Amino-tropan. — Pikrat $C_9H_{17}ON_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 172°. Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Wasser.

Tropan-carbonsäure-(2)-hydroxymethylat $C_{10}H_{19}O_3N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{11}\cdot CO_2H$. — Chloroaurat $C_{10}H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3 + 4H_2O$. *B.* Aus Tropan-[carbonsäure-(2)-äthylester]-jodmethylat durch Behandeln der wäßr. Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd oder mit Silbercarbonat in der Wärme und Versetzen der Lösung mit Goldchlorwasserstoffsäure (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 716). Gelbes Krystallmehl (aus Wasser). F: ca. 255° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

Tropan-[carbonsäure-(2)-äthylester]-hydroxymethylat $C_{12}H_{23}O_3N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid erhält man aus Tropan-carbonsäure-(2)-äthylester und Methyljodid in Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 715). — Das Jodid spaltet beim Erwärmen mit Kaliumcarbonat in wäßr. Lösung Jodwasserstoff ab unter Bildung von 5-Dimethylamino-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. XIV, S. 309). Beim Behandeln der wäßr. Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd oder mit Silbercarbonat in der Wärme und Versetzen der Lösung mit Goldchlorwasserstoffsäure erhält man das Chloroaurat des Tropan-carbonsäure-(2)-hydroxymethylats. — Jodid $C_{12}H_{22}O_2N\cdot I$. Nadeln. F: 156°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und siedendem Alkohol, leicht in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. — Chloroaurat $C_{12}H_{22}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. *B.* Aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberchlorid und Versetzen der Lösung mit Goldchlorwasserstoffsäure (W.). Blätter (aus verd. Alkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol.

2-Brom-tropan-carbonsäure-(2) $C_9H_{14}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GADAMER, JOHN, *Ar.* **259** [1921], 231. — *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 7-tägigem Erhitzen von salzsaurem Anhydroekgonin mit Eisessig-Bromwasserstoff im Rohr auf 100° (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* **23**, 2888). — $C_9H_{14}O_2NBr + HBr$. Prismen (aus Wasser). F: 250° (Zers.) (EICH., EIN.; GADAMER, AMENOMIYA, *Ar.* **242**, 16). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (EICH., EIN.). $[\alpha]_D$: +42,3° (Wasser; c = 1,2) (G., A.).

```
H2C—CH———CBr·CO2H
 |   N·CH3  CH2
H2C—CH———CH2
```

[1]) Vgl. S. 17 Anmerkung.

2.3-Dibrom-tropan-carbonsäure-(2), Anhydroekgonin-dibromid, Ekgonidin-dibromid $C_9H_{13}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. EINHORN, *B.* **20**, 1226; EICHENGRÜN, EINH., *B.* **23**, 2874; GADAMER, AMENOMIYA, *Ar.* **242**, 13; vgl. indessen LINDEMANN, HEINEMANN, *A.* **447** [1926], 85; nach L., H. ist das von EINH.; EICH., EINH. dargestellte Hydrobromid dieser Verbindung das Hydrobromid der Chlor-brom-tropan-carbonsäure-(2).

$$\begin{array}{lll} H_2C\text{—}CH & \text{——} & CBr\cdot CO_2H \\ | & N\cdot CH_3 & CHBr \\ H_2C\text{—}CH & \text{——} & CH_2 \end{array}$$

4. Carbonsäuren $C_9H_{15}O_2N$.

1. *[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-essigsäure, Merochinen und Allomerochinen*

$$C_9H_{15}O_2N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH\cdot CH:CH_2 \\ H_2C\text{———}NH\text{———}CH_2 \end{array}.$$

a) ***Merochinen*** $C_9H_{15}O_2N$. *B.* Durch Erhitzen von Cinchen oder Chinen mit 25%iger Phosphorsäure-Lösung auf 170—180° (KOENIGS, *B.* **27**, 901, 904; *A.* **347**, 194, 195). Durch Erhitzen von saurem weinsaurem Cinchen auf 170—180° (K., *A.* **347**, 195). Durch Oxydation von Cinchotoxin (K., *A.* **347**, 198), Cinchonin (K., *B.* **27**, 1501; *A.* **347**, 196) oder Chinin (K., *B.* **27**, 1501) mit Chromschwefelsäure. Durch Kochen von 6-Oximino-3-vinyl-chinuclidin mit Salzsäure (RABE, *B.* **41**, 69).

Fast farblose Krystalle (aus Methanol + Essigester). F: 223—224° (K., *A.* **347**, 200). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, kaum löslich in Äther und Chloroform (K., *A.* **347**, 199). $[\alpha]_D^{20}$: +27,6° (Wasser; p = 10) (K., *A.* **347**, 200). — Wird in kalter schwefelsaurer Lösung von Kaliumpermanganat zu Cincholoiponsäure (Syst. No. 3274) und Ameisensäure oxydiert (K., *B.* **28**, 3150; *A.* **347**, 208). Cincholoiponsäure entsteht auch bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure (K., *B.* **28**, 1986; *A.* **347**, 207). Merochinen läßt sich durch Zinkstaub und rauchende Jodwasserstoffsäure zu Chincholoipon (S. 11) reduzieren (K., *B.* **35**, 1350; *A.* **347**, 210). Gibt bei der Einw. von Bromwasser bromwasserstoffsaures Brommerochinen (Syst. No. 4272) (K., *B.* **27**, 906; **28**, 1988; *A.* **347**, 217). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 140—145° Merochinenlacton (Syst. No. 4272) und eine Base, deren Hydrochlorid in wäßr. Lösung Linksdrehung zeigt (K., *A.* **347**, 230). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 240° oder besser mit verd. Salzsäure und Sublimat auf 250° bis 260° γ-Methyl-β-äthyl-pyridin (K., *B.* **27**, 1502; *A.* **347**, 214). Beim Erhitzen mit Arsensäure-Lösung auf 180—190° entsteht [3-(α-Oxy-äthyl)-piperidyl-(4)]-essigsäure (K., *B.* **30**, 1335; *A.* **347**, 228). — $C_9H_{15}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 146—148°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (K., *A.* **347**, 201). — $C_9H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: ca. 142° (K., *A.* **347**, 201). — Chloroplatinat. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (K., *A.* **347**, 201).

Merochinen-methylester $C_{10}H_{17}O_2N = HNC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Merochinen und Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KOENIGS, *A.* **347**, 201). — Öl. — Hydrochlorid. Krystalle.

Merochinen-äthylester $C_{11}H_{19}O_2N = HNC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Merochinen und Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (KOENIGS, *B.* **27**, 1501; *A.* **347**, 202). Aus Merochinen-nitril durch Verseifen mit Natronlauge, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure, Eindampfen und Digerieren des Rückstands mit alkoh. Salzsäure (RABE, *A.* **350**, 202). — Öl. Unter 715 mm Druck bei 254—255° teilweise unzersetzt destillierbar (K.). — $C_{11}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 165° (K.; R.). — Hydrobromid. Krystalle. F: 158° (K.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. F: ca. 102° (Zers.) (K.).

Merochinen-nitril $C_9H_{14}N_2 = HNC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* In geringer Menge aus Isonitroso-cinchotoxin (Syst. No. 3595) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen der Reaktions-Lösung mit Eiswasser (RABE, *A.* **350**, 201). — Eigenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 147—150° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. — Pikrolonat $C_9H_{14}N_2 + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215—217°.

N-Methyl-merochinen $C_{10}H_{17}O_2N = CH_3\cdot NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-merochinen-nitril durch Kochen mit Barytwasser (RABE, *A.* **350**, 193). — Hellgelbe, harzige Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{10}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 218°. — Pikrolonat $C_{10}H_{17}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 210°.

Äthylester $C_{12}H_{21}O_2N = CH_3\cdot NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifen mit Natronlauge, Eindampfen der Lösung mit Salzsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkohol (RABE, *A.* **350**, 195). — Stark basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{22}: 147—148° (korr.). — $C_{12}H_{21}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Leicht

löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — Chloroaurat. Goldgelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 128—130°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{21}O_2N+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 102—104°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrolonat $C_{12}H_{21}O_2N+C_{10}H_8O_5N_4$. Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 152—154°.

Nitril $C_{10}H_{16}N_2 = CH_3\cdot NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Isonitroso-methylcinchotoxin (Syst. No. 3595) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (RABE, RITTER, *B.* **38**, 2770; RA., *A.* **350**, 191). — Flüssigkeit von piperidinartigem Geruch. Kp_{741}: 252—255° (korr.); Kp_{49}: 162° (korr.); D_4^{20}: 0,9505; n_D^{20}: 1,4803; $[\alpha]_D^{20}$: +17,1° (Wasser; p = 1) (RA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser (RA.). Flüchtig mit Wasserdampf (RA., RI.; RA.). — $C_{10}H_{16}N_2+HCl+AuCl_3$. F: 121—123° (RA.). — Pikrat. F: 93—95° (RA.). — Pikrolonat $C_{10}H_{16}N_2+C_{10}H_8O_5N_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195° (RA.).

N-Methyl-merochinen-nitril-hydroxymethylat $C_{11}H_{20}ON_2 = (HO)(CH_3)_2NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-merochinen-nitril und Methyljodid in Methanol (RABE, RITTER, *B.* **38**, 2772). — Jodid $C_{11}H_{19}N_2\cdot I$. Nadeln. Zersetzt sich bei 264—265°.

N-Äthyl-merochinen $C_{11}H_{19}O_2N = C_2H_5\cdot NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Erwärmen mit verd. Salzsäure oder verd. Bromwasserstoffsäure (KOENIGS, *B.* **30**, 1336; *A.* **347**, 225). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Essigester. — $C_{11}H_{19}O_2N+HCl$. Krystalle. F: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{19}O_2N+HBr$. F: ca. 215°.

Äthylester $C_{13}H_{23}O_2N = C_2H_5\cdot NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Merochinenäthylester und Äthyljodid (KOENIGS, *B.* **30**, 1336; *A.* **347**, 224). Aus dem Nitril (s. u.) durch Kochen mit Natronlauge, Eindampfen mit Salzsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkohol (RABE, *A.* **350**, 199). — Farbloses Öl von stark basischem Geruch. Kp_{23}: 158—160° (korr.) (R.). — Das Hydrobromid liefert mit Brom in Chloroform das Hydrobromid des N-Äthyl-merochinen-äthylester-dibromids (S. 12) (K.). — $C_{13}H_{23}O_2N+HCl$. Krystalle. F: 220—221° (K.), 213° (R.). — $C_{13}H_{23}O_2N+HBr$. Krystalle. F: 194° (K.), 187° bis 188° (R.). — $C_{13}H_{23}O_2N+HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157° (K.).

Nitril $C_{11}H_{18}N_2 = C_2H_5\cdot NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Isonitroso-äthylcinchotoxin (Syst. No. 3595) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (RABE, *A.* **350**, 198). — Piperidinartig riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 268° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

N-Äthyl-merochinen-nitril-hydroxymethylat $C_{12}H_{22}ON_2 = (HO)(CH_3)(C_2H_5)NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CN$. — Jodid $C_{12}H_{21}N_2\cdot I$. Nadeln. Zersetzt sich bei 230—233° (RABE, *A.* **350**, 198).

N-Acetyl-merochinen $C_{11}H_{17}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Merochinen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (KOENIGS, *A.* **347**, 203; GRIMAUX, *C. r.* **126**, 578). — Warzen oder Tafeln (aus Äther). F: 110° (K.), 112,5° (GR.). Löslich in Wasser (K.).

Äthylester $C_{13}H_{21}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Merochinen mit Essigsäureanhydrid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit absol. Alkohol (KOENIGS, *A.* **347**, 204). — Öl.

N-Nitroso-merochinen $C_9H_{14}O_3N_2 = ON\cdot NC_5H_8(C_2H_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Merochinen mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (KOENIGS, *B.* **27**, 905; *A.* **347**, 205). — Krystallmasse. F: 67°. — $Ca(C_9H_{13}O_3N_2)_2+2H_2O$. Krystallpulver.

b) ***Allomerochinen*** $C_9H_{15}O_2N$. *B.* Durch Oxydation von Allocinchonin mit Chromschwefelsäure (SKRAUP, ZWERGER, *M.* **23**, 460). — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D$: —114° (Wasser; p = 6). — $C_9H_{15}O_2N+HCl+AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 165—166°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $2C_9H_{15}O_2N+2HCl+PtCl_4+3H_2O$. Säulen (aus Wasser). F: 210—211°. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

c) ***β-Isomerochinen*** $C_9H_{15}O_2N$ s. bei β-Isocinchonin, Syst. No. 4495.

2. *2.2.5.5 - Tetramethyl - Δ^3 - pyrrolin - carbonsäure - (3)* $C_9H_{15}O_2N$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CO_2H\\(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Kochen mit Alkalilauge oder Erhitzen mit rauchender Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 130° (PAULY, ROSSBACH, *B.* **32**, 2011). Durch Erhitzen des Methylamids oder Dimethylamids mit rauchender Salzsäure auf 130° (P., BOEHM, *B.* **33**, 922). — Wasserfreies Pulver (aus heißem Wasser). F: 300°; scheidet sich aus kaltem Wasser langsam in Säulen oder Tafeln ab, die $2H_2O$ enthalten und allmählich verwittern (P., R.). In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem; die Lösungen schimmeln leicht (P., R.). — Spaltet beim Erhitzen auf 290—310° Kohlendioxyd ab unter Bildung von 2.2.5.5-Tetramethyl-Δ^3-pyrrolin (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* **36**, 3371). — $C_9H_{15}O_2N + HCl + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (P., R.; P., B.). — $C_9H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Sintert gegen 150° und schmilzt gegen 185° (P., R.).

Methylester $C_{10}H_{17}O_2N$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen des Hydrochlorids der 2.2.5.5-Tetramethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3) mit Methanol unter Einleiten von Chlorwasserstoff (PAULY, ROSSBACH, *B.* **32**, 2013). — Flüssig. Kp_{740}: 201° (korr.). Riecht schwach, doch betäubend. Unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{19}O_2N$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Analog dem Methylester (PAULY, ROSSBACH, *B.* **32**, 2013). — Flüssigkeit. Kp_{740}: 212°.

Amid $C_9H_{16}ON_2$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CO\cdot NH_2\\(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf C.C-Dibrom-triacetonamin-hydrobromid (Bd. XXI, S. 251) (PAULY, *B.* **31**, 672; *A.* **322**, 97; D. R. P. 109345; *C.* **1900** II, 404; *Frdl.* **5**, 798; P., ROSSBACH, *B.* **32**, 2005). Aus dem Äthylester durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 180—200° (P., R., *B.* **32**, 2013). — Prismen (aus Benzol). Sublimiert in Nadeln; F: 180—181° (P., *B.* **31**, 673; P., R.). Nimmt an der Luft 1 Mol Krystallwasser auf (P., *B.* **31**, 673). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Benzol (P., *B.* **31**, 673). — Entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung sofort (P., R., *B.* **32**, 2005). Wird durch Natriumamalgam zu 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-amid reduziert (P., R., *B.* **32**, 2008; P., D. R. P. 109346; *C.* **1900** II, 404; *Frdl.* **5**, 800). Gibt bei der Einw. von Kaliumhypobromit 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidon-(3) (P., BOEHM, *B.* **34**, 2289; P., *A.* **322**, 113). — $C_9H_{16}ON_2 + HBr + 2Br$. *B.* Man versetzt eine bromwasserstoffsaure Lösung des Amids mit einer Brom-Kaliumbromid-Lösung (P., R., *B.* **32**, 2006). Gelbrote Blätter (aus Eisessig). F: 201°. In trocknem Zustand beständig. Gibt beim Kochen mit Wasser Brom ab. — $C_9H_{16}ON_2 + HI$. Nadeln und Prismen (aus Wasser) (P., *B.* **31**, 673). Löslich in 2 Tln. heißem Wasser. — $2C_9H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (P., *B.* **31**, 673). Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Methylamid $C_{10}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3\\(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Durch Eintragen von C.C-Dibrom-triacetonamin in wäßrige 33%ige Methylamin-Lösung (PAULY, ROSSBACH, *B.* **32**, 2008; P., BOEHM, *B.* **33**, 922; P., D. R. P. 109347; *C.* **1900** II, 405; *Frdl.* **5**, 801). — Nadeln (aus Äther). Erstarrt bei 80°; Kp_{10}: 150° (P., B.). Leicht löslich außer in Ligroin (P., R.). — $C_{10}H_{18}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Krystallwasserhaltige Prismen (aus Wasser). F: 190° (P., R.).

Dimethylamid $C_{11}H_{20}ON_2$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CO\cdot N(CH_3)_2\\(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus C.C-Dibrom-triacetonamin und Dimethylamin-Lösung (PAULY, BOEHM, *B.* **33**, 923; P., D. R. P. 109350; *C.* **1900** II, 406; *Frdl.* **5**, 803). — Nadeln. F: 45°; Kp_{15}: 125° (P., B.). — $C_{11}H_{20}ON_2 + HCl$ (P., B.). — $2C_{11}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (P., B.).

Benzylamid $C_{16}H_{22}ON_2$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus C.C-Dibrom-triacetonamin und Benzylamin in wäßr. Lösung (PAULY, BOEHM, *B.* **33**, 923). — Täfelchen (aus Wasser), die im Vakuum verwittern. F: 71°.

Piperidid $C_{14}H_{24}ON_2$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CO\cdot NC_5H_{10}\\(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus C.C-Dibrom-triacetonamin und Piperidin (PAULY, BOEHM, *B.* **33**, 923). — Nadeln. F: 74°. Kp_{19}: 170°.

1.2.2.5.5 - Pentamethyl - Δ^3 - pyrrolin - carbonsäure - (3) - amid $C_{10}H_{18}ON_2$ = $\frac{HC{=\!=}C\cdot CO\cdot NH_2}{(CH_3)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 2.2.5.5-Tetramethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3)-amid und Methyljodid in Methanol (Pauly, Rossbach, *B.* **32**, 2007; P., D. R. P. 109345; *C.* **1900** II, 404; *Frdl.* **5**, 798). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 104°; sehr leicht löslich außer in Ligroin (P., R.; P.). — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumhypobromit-Lösung 1.2.2.5.5-Pentamethyl-pyrrolidon-(3) (P., *A.* **322**, 128). — $C_{10}H_{18}ON_2 + HI$. Nädelchen (aus Methanol + Essigester). F: 221—222°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., R.).

1.2.2.5.5-Pentamethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3)-methylamid $C_{11}H_{20}ON_2$ = $\frac{HC{=\!=}C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3}{(CH_3)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 2.2.5.5-Tetramethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3)-methylamid und Methyljodid in Methanol (Pauly, Boehm, *B.* **33**, 922; P., D. R. P. 109348; *C.* **1900** II, 405; *Frdl.* **5**, 801). In geringer Menge aus dem Kaliumsalz des 1.2.2.5.5-Pentamethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3)-amids und Methyljodid in Äther (P., B.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 108—109°.

1-Acetyl-2.2.5.5-tetramethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3)-amid $C_{11}H_{18}O_2N_2$ = $\frac{HC{=\!=}C\cdot CO\cdot NH_2}{(CH_3)_2C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Durch kurzes Kochen von 2.2.5.5-Tetramethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3)-amid mit Essigsäureanhydrid (Pauly, Rossbach, *B.* **32**, 2006). — Krystallwarzen (aus Eisessig + Äther). F: 256—256,5°.

1-Nitroso-2.2.5.5-tetramethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3)-amid $C_9H_{15}O_2N_3$ = $\frac{HC{=\!=}C\cdot CO\cdot NH_2}{(CH_3)_2C\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 2.2.5.5-Tetramethyl-Δ^3-pyrrolin-carbonsäure-(3)-amid in salzsaurer Lösung (Pauly, Rossbach, *B.* **32**, 2006). — Nadeln (aus Aceton). F: 201°.

5. **β-[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-propionsäure, Homomerochinen** $C_{10}H_{17}O_2N$ = $\frac{H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH\cdot CH:CH_2}{H_2C{-\!-}NH{-\!-}CH_2}$

β-[1-Methyl-3-vinyl-piperidyl-(4)]-propionsäure-methylester, N-Methyl-homomerochinen-methylester $C_{12}H_{21}O_2N$ = $\frac{H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH:CH_2}{H_2C{-\!-}N(CH_3){-\!-}CH_2}$. *B.* Neben anderen Produkten aus dem Oxim des N-Methyl-cinchotoxins durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform, Zersetzen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge und nachfolgende Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure (Koenigs, *B.* **40**, 2878). — Gelbliches Öl. — $C_{12}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Alkohol + sehr verdünnter Salzsäure). Schmilzt unscharf bei ca. 122°. Zersetzt sich schon während des Trocknens bei 100°.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_5H_5O_2N$.

1. *Pyrrol-carbonsäure-(2), Pyrrol-α-carbonsäure* (α-Carbopyrrolsäure) $C_5H_5O_2N$ = $\frac{HC{-\!-}CH}{HC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H}$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrrol-α-carbonsäure-amid (S. 23) mit Barytwasser und Zersetzen des entstandenen Bariumsalzes mit verd. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (Schwanert, *A.* **116**, 272; vgl. Weidel, Ciamician, *M.* **1**, 292; Cia., Silber, *B.* **19**, 1962; **20**, 698; *G.* **16**, 381; **17**, 87). Beim Kochen von Pyrokoll (Syst. No. 3593) mit mäßig konzentrierter Kalilauge, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Natriumamalgam (Wei., Cia., *M.* **1**, 285, 288). Beim Erhitzen von Pyrrol mit Ammoniumcarbonat-Lösung auf 130—140° (Cia., Si., *B.* **17**, 1150; *G.* **14**, 162). Neben Pyrrol-carbonsäure-(3) beim Erhitzen von Pyrrol-Kalium im Kohlendioxydstrom auf 200—220° (Cia., *M.* **1**, 625; Cia., Si., *B.* **17**, 1438; *G.* **14**, 266). Beim Erwärmen von Pyrrol mit Tetrachlorkohlenstoff und wäßrig-alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad (Cia., Si., *B.* **17**, 1437; *G.*

14, 265). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Pyrrolmagnesiumjodid in Äther (ODDO, *G.* **39** I, 656). Beim Schmelzen der Kaliumverbindung des 2-Methyl-pyrrols mit Kaliumhydroxyd (CIA., *M.* **1**, 628; *B.* **14**, 1055; *G.* **11**, 228). Beim Erwärmen von α-Pyrrolaldehyd (Bd. XXI, S. 270) mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung auf 40—50° (BAMBERGER, DJIERDJIAN, *B.* **33**, 537, 541). — *Darst.:* SCHW., *A.* **116**, 271; CIA., SI., *B.* **17**, 104; *G.* **13**, 564. — Blättchen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BŘEZINA, *M.* **1**, 286; NEGRI, *G.* **26** I, 71; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 522). Sublimiert im geschlossenen Röhrchen teilweise bei 190° in federartigen Krystallen (SCHW.; vgl. CIA., SI., *B.* **17**, 1151 Anm.; *G.* **14**, 163 Anm.) und schmilzt unter Zerfall in Pyrrol und Kohlendioxyd bei 192° (CIA., SI., *B.* **17**, 1151; *G.* **14**, 163; ODDO, *G.* **39** I, 657). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 208,5° (BA., D.). Löslich in Wasser, Alkohol (SCHW.) und Äther (CIA., SI., *B.* **17**, 1151; *G.* **14**, 163). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,0 \times 10^{-5}$ (ANGELI, *G.* **22** II, 6). — Wird in wäßr. Lösung durch nitrose Gase schon in der Kälte, durch Mineralsäuren beim Erwärmen in Kohlendioxyd und Pyrrolrot zerlegt (SCHW.). Liefert mit überschüssiger rauchender Salpetersäure bei —18° 2.4-Dinitropyrrol (F: 152°) und 2.5-Dinitro-pyrrol (F: 173°) (CIA., SI., *B.* **19**, 1079; *G.* **16**, 350; vgl. CIA., SI., *B.* **18**, 1461, 1463; *G.* **15**, 323; RINKES, *R.* **53** [1934], 1167). Beim Erhitzen von pyrrol-α-carbonsaurem Natrium mit Methyljodid und Methylalkohol im Rohr auf 120° erhält man Pyrrol-α-carbonsäure-methylester, Pentamethyl-pyrrolenin (Bd. XX, S. 180) und andere Produkte (CIA., ANDERLINI, *B.* **21**, 2856; *G.* **18**, 558; vgl. CIA., *B.* **37**, 4230; PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **22** II [1913], 703). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid N-Acetyl-pyrrol und ein Produkt, das beim Erhitzen im Vakuum Pyrokoll liefert (CIA., SI., *B.* **17**, 105; *G.* **13**, 565). Beim Erwärmen von pyrrol-α-carbonsaurem Silber mit Acetylchlorid in Petroläther entsteht Essigsäure-[pyrrol-α-carbonsäure]-anhydrid (s. u.) (CIA., SI., *B.* **17**, 1154; *G.* **14**, 167). Liefert bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid bezw. p-Toluoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung 2.5-Bis-benzolazo-pyrrol (Syst. No. 3448) bezw. 2.5-Bis-p-toluolazo-pyrrol (Syst. No. 3448) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2258). — $NH_4C_5H_4O_2N$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (WEI., CI.). — $AgC_5H_4O_2N$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (CIA., SI., *B.* **17**, 1152; *G.* **14**, 164). — $Ca(C_5H_4O_2N)_2$. Schuppen. Schwer löslich in Wasser (CIA., SI., *B.* **17**, 1152; *G.* **14**, 164). — $Ba(C_5H_4O_2N)_2$ (bei 100°). Blättchen (WEI., CIA.). Löslich in Wasser und Alkohol (SCHW.). — $Pb(C_5H_4O_2N)_2$. Schuppen. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (SCHW.).

Pyrrol-α-carbonsäure-methylester $C_6H_7O_2N = HNC_4H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes der Pyrrol-α-carbonsäure mit überschüssigem Methyljodid im Rohr im Wasserbad (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **17**, 1152; *G.* **14**, 165; MAZZARA, BORGO, *G.* **35** II, 105; ODDO, *G.* **39** I, 657). — Nadeln (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (NEGRI, *G.* **19**, 93; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 522). F: 73° (CIA., SI.; M., B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und Wasser (CIA., SI.). — Liefert mit Sulfurylchlorid je nach den angewandten Mengen x-Chlor-, 3.4-Dichlor- und 3.4.5-Trichlor-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester (M., B.). Beim Einleiten von Bromdampf in eine siedende wäßrige Lösung von Pyrrol-α-carbonsäure-methylester erhält man 3.4.5-Tribrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester (CIA., SI.). Liefert beim Eintragen in eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,50) 4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester, 5-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester und 4.5-Dinitro-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester (ANDERLINI, *B.* **22**, 2503; *G.* **19**, 95, 350; vgl. HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37** [1915], 2539). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 250—260° 5-Acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester (Syst. No. 3366) (CIA., SI.). Einw. von Benzoldiazoniumchlorid: O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2258.

Pyrrol-α-carbonsäure-äthylester $C_7H_9O_2N = HNC_4H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Pyrrol-α-carbonsäure mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **17**, 1152; *G.* **14**, 165). Aus äquimolekularen Mengen Pyrrolmagnesiumjodid und Chlorameisensäure-äthylester in Äther (ODDO, *G.* **39** I, 658). — Krystalle. F: 39° (CI., SI.), 38° (O.). Kp: 230—232° (CI., SI.); Kp_{758}: 235° (O.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, sehr schwer in Wasser (CI., SI.).

Essigsäure-[pyrrol-α-carbonsäure]-anhydrid $C_7H_7O_3N = HNC_4H_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von pyrrol-α-carbonsaurem Silber mit Acetylchlorid in Petroläther auf dem Wasserbad (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **17**, 1154; *G.* **14**, 167). — Schuppen (aus Petroläther). F: 75°. — Wird durch Wasser in Pyrrol-α-carbonsäure und Essigsäure zerlegt. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Pyrokoll (Syst. No. 3593) und Essigsäure.

Pyrrol-α-carbonsäure-amid $C_5H_6ON_2 = HNC_4H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Ammonium oder von Mucamid (Bd. III, S. 585) (MALAGUTI, *C. r.* **22**, 854; *Berzelius' Jahresber.* **27**, 513; vgl. SCHWANERT, *A.* **116**, 269; CIAMICIAN, SILBER, *B.* **17**, 104; *G.* **13**, 565). Beim Erhitzen von Pyrokoll (Syst. No. 3593) mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (WEIDEL, CIAMICIAN, *M.* **1**, 289). — Süß schmeckende (SCHW.) Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin prismatisch (BŘEZINA, *M.* **1**, 289; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 523). F: 176,5° (korr.) (SCHW.). Leicht löslich in Alkohol

und Äther, schwerer in Wasser (SCHW.). — Liefert mit 2 Mol Brom in gekühlter Eisessig-Lösung 3.4-Dibrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-amid (KHOTINSKY, PICTET, *B.* 37, 2799).

N-α-Pyrroyl-pyrrol $C_9H_8ON_2$ = $HNC_4H_3 \cdot CO \cdot NC_4H_4$. *B.* Neben Di-α-pyrryl-keton beim Erhitzen von N.N'-Carbonyl-di-pyrrol im Rohr auf 250° (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *B.* 18, 1829; *G.* 15, 258). — Blättchen (aus Petroläther). F: 62—63°. Läßt sich nicht mit Wasserdampf destillieren. — Liefert mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung eine gelbe Silber-Verbindung. Gibt beim Kochen mit Kalilauge Pyrrol und Pyrrol-α-carbonsäure.

Pyrrol-α-carbonsäure-hydrazid, α-Pyrroylhydrazin $C_5H_7ON_3$ = $HNC_4H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrrol-α-carbonsäure-methylester mit der berechneten Menge 50%iger wäßriger Hydrazinhydrat-Lösung (PICCININI, SALMONI, *R. A. L.* [5] 9 I, 539; *G.* 32 I, 247). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 231—232° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Wasser, fast unlöslich in Methanol und Petroläther. Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung.

Pyrrol-α-carbonsäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-α-pyrroylhydrazon $C_{12}H_{11}ON_3$ = $HNC_4H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von Pyrrol-α-carbonsäure-hydrazid mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd in wenig Essigsäure (PICCININI, SALMONI, *R. A. L.* [5] 9 I, 359; *G.* 32 I, 248). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 164—165°.

Pyrrol-α-carbonsäure-azid $C_5H_4ON_4$ = $HNC_4H_3 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf eine Lösung von Pyrrol-α-carbonsäure-hydrazid in 1n-Salzsäure (PICCININI, SALMONI, *R. A. L.* [5] 9 I, 359; *G.* 32 I, 249). — Krystalle. F: 105° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zink in Essigsäure Pyrrol-α-carbonsäure-amid, beim Kochen mit Alkohol α-Pyrrylurethan (Bd. XXI, S. 254).

N-Methyl-pyrrol-α-carbonsäure $C_6H_7O_2N$ = $CH_3 \cdot NC_4H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-pyrrol-α-carbonsäure-methylamid mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 120° bis 130° (BELL, *B.* 10, 1866; vgl. E. FISCHER, *B.* 46 [1913], 2510). — F: 135° (B.; F.). — Silbersalz. Schwer löslich (B.).

N-Methyl-pyrrol-α-carbonsäure-methylamid $C_7H_{10}ON_2$ = $CH_3 \cdot NC_4H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Methylamin (BELL, *B.* 10, 1866). — Schuppen oder Prismen. F: 89—90°; flüchtig mit Wasserdampf; löslich in Wasser; liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 120—130° N-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(2) (B., *B.* 10, 1866). Gibt beim Behandeln mit Bromwasser eine bei 204—205° schmelzende Verbindung $C_7H_8O_3N_2Br_2$ (B., *B.* 11, 1814). Liefert in essigsaurer Lösung mit den berechneten Mengen Brom 1-Methyl-x-brom-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylamid bezw. 1-Methyl-3.4-dibrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylamid bezw. 1-Methyl-3.4.5-tribrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylamid (KHOTINSKY, PICTET, *B.* 37, 2801, 2802).

N-Äthyl-pyrrol-α-carbonsäure $C_7H_9O_2N$ = $C_2H_5 \cdot NC_4H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von N-Äthyl-pyrrol-α-carbonsäure-äthylamid mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 120—130° (BELL, *B.* 10, 1864). — Nadeln (aus Wasser). F: 78° (B.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (B.). — Liefert beim Erhitzen für sich oder mit verd. Säuren N-Äthyl-pyrrol (B.; B., LAPPER, *B.* 10, 1961). Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (B.). — $AgC_7H_8O_2N$. Nadeln (aus Wasser); zersetzt sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung (B.).

N-Äthyl-pyrrol-α-carbonsäure-äthylamid $C_9H_{14}ON_2$ = $C_2H_5 \cdot NC_4H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Äthylamin (BELL, *B.* 10, 1861). — Prismen (aus Wasser). F: 43—44°; Kp: 269—270°; luftbeständig (B., *B.* 10, 1863). Löslich in Wasser, Äther und Chloroform (B., *B.* 11, 1812). Unzersetzt löslich in starken Säuren (B., *B.* 10, 1863). — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser 1-Äthyl-3.4.5-tribrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-äthylamid und die Verbindung $C_9H_{12}O_3N_2Br_2$ (s. u.) (B., *B.* 11, 1813). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 120—130° Äthylamin und N-Äthyl-pyrrol-α-carbonsäure (B., *B.* 10, 1863).

Verbindung $C_9H_{12}O_3N_2Br_2$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-pyrrol-α-carbonsäure-äthylamid oder 1-Äthyl-3.4.5-tribrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-äthylamid mit Bromwasser (BELL, *B.* 11, 1813, 1814). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 197° (Zers.). Leicht löslich in kalten Alkalilaugen und daraus durch Säuren fällbar. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen Äthylamin, Oxalsäure und andere Produkte. Beim Behandeln mit Säuren entsteht ebenfalls Äthylamin.

N-Isoamyl-pyrrol-α-carbonsäure-isoamylamid $C_{15}H_{26}ON_2$ = $C_5H_{11} \cdot NC_4H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Isoamylamin (BELL, *B.* 10, 1866). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 77°. Fast unlöslich in Wasser.

N-Phenyl-pyrrol-α-carbonsäure $C_{11}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot NC_4H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von N-Phenyl-pyrrol-α-carbonsäure-anilid mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 150° (PICTET, STEINMANN, *B.* **35**, 2530; *C.* **1902** I, 1297). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmilzt unter Zerfall in N-Phenyl-pyrrol und Kohlendioxyd bei 166°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. Löst sich in siedendem Wasser unter Zersetzung in N-Phenyl-pyrrol und Kohlendioxyd. — $Cu(C_{11}H_8O_2N)_2$ (bei 110°). Dunkelgrün. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform. — $AgC_{11}H_8O_2N$. Niederschlag, der sich am Licht ziemlich rasch schwärzt. — $Ca(C_{11}H_8O_2N)_2$. Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser).

Methylester $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NC_4H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N-phenyl-pyrrol-α-carbonsaurem Silber mit Methyljodid auf dem Wasserbad (PICTET, STEINMANN, *B.* **35**, 2532; *C.* **1902** I, 1298). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 88°. Kp: 282° (unkorr.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NC_4H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-phenyl-pyrrol-α-carbonsaurem Silber und Äthyljodid (P., ST., *B.* **35**, 2532; *C.* **1902** I, 1298). — Flüssigkeit. Kp: 289°; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Anilid $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NC_4H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von schleimsaurem Anilin auf 240° (FEIST, *B.* **35**, 1654 Anm.; PICTET, STEINMANN, *B.* **35**, 2530, 2532; *C.* **1902** I, 1297). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther (P., ST.). — Liefert bei kurzem Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 150° Anilin und N-Phenyl-pyrrol-α-carbonsäure (P., ST.).

x-Chlor-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_2NCl = HNC_4H_2Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Methylester (s. u.) beim Erwärmen mit verd. Kalilauge (MAZZARA, BORGO, *G.* **35** II, 110). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 130°.

Methylester $C_6H_6O_2NCl = HNC_4H_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 5 g Pyrrol-α-carbonsäure-methylester in 50 g absol. Äther mit 6 g Sulfurylchlorid unter Kühlung mit Eiswasser (MAZZARA, BORGO, *G.* **35** II, 109). — Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser noch geringe Mengen von 3.4-Dichlor-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester enthalten. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge x-Chlor-pyrrol-carbonsäure-(2).

3.4-Dichlor-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester $C_6H_5O_2NCl_2 = HNC_4HCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben 3.4.5-Trichlor-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester beim Behandeln von 5 g Pyrrol-α-carbonsäure-methylester in 50 g absol. Äther mit 11 g Sulfurylchlorid unter Kühlung mit Eiswasser (M., B., *G.* **35** II, 108). — Nadeln (aus Petroläther). F: 132—134°. Schwer löslich in Wasser, löslich in siedendem Petroläther.

3.4.5-Trichlor-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_2O_2NCl_3 = \frac{ClC\text{———}CCl}{ClC \cdot NH \cdot C \cdot CO_2H}$. *B.* Beim Kochen von Perchlorpyrokoll (Syst. No. 3593) mit Kalilauge (CIAMICIAN, DANESI, *G.* **12**, 34). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 1 H_2O; verliert das Krystallwasser im Vakuum. Zersetzt sich schnell bei ca. 150°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung; in konz. Lösung entsteht dabei ein braunroter Niederschlag. — $Ba(C_5HO_2NCl_3)_2 + 1 H_2O$. Schuppen, die bei 105° das Krystallwasser verlieren. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Methylester $C_6H_4O_2NCl_3 = HNC_4Cl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben 3.4-Dichlor-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester beim Behandeln von 5 g Pyrrol-α-carbonsäure-methylester in 50 g absol. Äther mit 19 g Sulfurylchlorid unter Kühlung mit Eiswasser (M., B., *G.* **35** II, 106). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Petroläther.

1-Methyl-x-brom-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_6H_6O_2NBr = CH_3 \cdot NC_4H_2Br \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-x-brom-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylamid mit alkoh. Kalilauge auf 130° (KHOTINSKY, PICTET, *B.* **37**, 2802). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Petroläther.

1-Methyl-x-brom-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylamid $C_7H_9ON_2Br = CH_3 \cdot NC_4H_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf N-Methyl-pyrrol-α-carbonsäure-methylamid in essigsaurer Lösung (KHOTINSKY, PICTET, *B.* **37**, 2801). — Nadeln (aus Wasser). F: 112°. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther. — Gibt beim Verseifen mittels alkoh. Kalilauge bei 130° 1-Methyl-x-brom-pyrrol-carbonsäure-(2).

3.4-Dibrom-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_3O_2NBr_2 = \begin{matrix} BrC \text{———} CBr \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Dibrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-amid mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 110—115° (KHOTINSKY, PICTET, *B.* **37**, 2800). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 110°. Schmilzt wasserfrei bei 158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

Amid $C_5H_4ON_2Br_2 = HNC_4HBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Pyrrol-α-carbonsäure-amid und 2 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung (KHOTINSKY, PICTET, *B.* **37**, 2799). — Blättchen mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 145—146°. Krystallisiert aus Wasser in Blättchen mit 1 H_2O, die bei 158° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Wasser und Petroläther. Löst sich in Alkalien unter Salzbildung. — Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure Dibrommaleinsäure-imid. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 110—115° 3.4-Dibrom-pyrrol-carbonsäure-(2).

1-Methyl-3.4-dibrom-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_6H_5O_2NBr_2 = CH_3 \cdot NC_4HBr_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-3.4-dibrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylamid mit alkoh. Kalilauge auf 130° (KHOTINSKY, PICTET, *B.* **37**, 2801). — Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure Dibrommaleinsäure-methylimid.

1-Methyl-3.4-dibrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylamid $C_7H_8ON_2Br_2 = CH_3 \cdot NC_4HBr_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Brom auf N-Methyl-pyrrol-α-carbonsäure-methylamid in Eisessig unter Kühlung (KHOTINSKY, PICTET, *B.* **37**, 2801). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 130° 1-Methyl-3.4-dibrom-pyrrol-carbonsäure-(2).

x.x-Dibrom-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_3O_2NBr_2 = HNC_4HBr_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht x.x.x.x-Tetrabrom-pyrokoll (Syst. No. 3593) mit Kalilauge bis zur Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **16**, 2388; *G.* **13**, 405). — Hellgelbe Täfelchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 105°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser.

3.4.5-Tribrom-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_2O_2NBr_3 = \begin{matrix} BrC \text{———} CBr \\ BrC \cdot NH \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Verseifen des zugehörigen Methylesters mit Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **17**, 1153; *G.* **14**, 166). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 140—150°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther.

Methylester $C_6H_4O_2NBr_3 = HNC_4Br_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine siedende wäßrige Lösung von Pyrrol-α-carbonsäure-methylester (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **17**, 1153; *G.* **14**, 166). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210°; löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer löslich in Petroläther und Benzol, fast unlöslich in Wasser (CIA., SI., *B.* **17**, 1153; *G.* **14**, 166). Löst sich in kalter rauchender Salpetersäure unter Bildung von Dibrommaleinsäure-imid (CIA., SI., *B.* **20**, 2605; *G.* **17**, 274).

1-Methyl-3.4.5-tribrom-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_6H_4O_2NBr_3 = CH_3 \cdot NC_4Br_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1-Methyl-3.4.5-tribrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylamid mit alkoh. Kalilauge auf 145° (KHOTINSKY, PICTET, *B.* **37**, 2802). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Äther und Aceton, schwer in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroläther.

1-Methyl-3.4.5-tribrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylamid $C_7H_7ON_2Br_3 = CH_3 \cdot NC_4Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Zusatz von 3 Mol Brom zu einer Lösung von N-Methyl-pyrrol-α-carbonsäure-methylamid in Eisessig und Eindampfen der Lösung (KHOTINSKY, PICTET, *B.* **37**, 2802). — Blättchen (aus verd. Essigsäure oder Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Gibt bei längerem Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 145° 1-Methyl-3.4.5-tribrom-pyrrol-carbonsäure-(2).

1-Äthyl-3.4.5-tribrom-pyrrol-carbonsäure-(2)-äthylamid $C_9H_{11}ON_2Br_3 = C_2H_5 \cdot NC_4Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Neben einer Verbindung $C_9H_{12}O_2N_2Br_2$ (S. 24) beim Behandeln von N-Äthyl-pyrrol-α-carbonsäure-äthylamid mit Bromwasser (BELL, *B.* **11**, 1813). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120—121° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser die Verbindung $C_9H_{12}O_2N_2Br_2$ (S. 24).

3-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_4N_2 = \begin{matrix} HC\text{——}C\cdot NO_2 \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37** [1915], 2538. — *B.* Man kocht Dinitropyrokoll (Syst. No. 3593) mit Kalilauge, bis die Lösung durch Säuren nicht mehr gefällt wird (CIAMICIAN, DANESI, *G.* **12**, 40). — Hellgelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 144—146° (CIA., D.). Löslich in Wasser, Äther und Alkohol (CIA., D.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag (CIA., D.). — $NH_4C_5H_3O_4N_2$. Gelbliche Prismen oder Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CIA., D.).

4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_4N_2 = \begin{matrix} O_2N\cdot C\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37** [1915], 2540. — *B.* Durch Verseifen des zugehörigen Methylesters mit Kalilauge (ANDERLINI, *B.* **22**, 2504; *G.* **19**, 96). — Hellgelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 217° (Zers.) (A.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol (A.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag (A.).

Methylester $C_6H_6O_4N_2 = HNC_4H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37** [1915], 2542. — *B.* Neben 5-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester, 4.5(?)-Dinitro-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester und anderen Produkten beim Eintragen von Pyrrol-α-carbonsäure-methylester in eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,50) (ANDERLINI, *B.* **22**, 2504; *G.* **19**, 95). — Nadeln (aus Wasser). F: 197° (A.). — Liefert beim Verseifen mit Kalilauge 4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) (A.).

5-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_4N_2 = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ O_2N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37** [1915], 2543, 2545. — *B.* Durch Verseifung des zugehörigen Methylesters mit Kalilauge (ANDERLINI, *B.* **22**, 2504; *G.* **19**, 351). — Hellgelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 161° (A.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser (A.).

Methylester $C_6H_6O_4N_2 = HNC_4H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HALE, HOYT, *Am. Soc.* **37** [1915], 2543, 2545, 2549. — *B.* Neben 4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester, 4.5(?)-Dinitro-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester und anderen Produkten beim Eintragen von Pyrrol-α-carbonsäure-methylester in eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,50) (ANDERLINI, *B.* **22**, 2504; *G.* **19**, 350). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179° (A.). — Liefert beim Verseifen mit Kalilauge 5-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) (A.).

4.5(?)-Dinitro-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester $C_6H_5O_6N_3 = \begin{matrix} O_2N\cdot C\text{——}CH \\ O_2N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Neben 4-Nitro- und 5-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester beim Eintragen von Pyrrol-α-carbonsäure-methylester in eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,50) (ANDERLINI, *B.* **22**, 2505; *G.* **19**, 352). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol oder aus Benzol). F: 115°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

2. ***Pyrrol-carbonsäure-(3), Pyrrol-β-carbonsäure*** (β-Carbopyrrolsäure) $C_5H_5O_2N = \begin{matrix} HC\text{——}C\cdot CO_2H \\ HC\cdot NH\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Neben Pyrrol-carbonsäure-(2) beim Erhitzen von Pyrrol-Kalium im Kohlendioxydstrom auf 200—220°; man trennt die beiden Säuren in wäßr. Lösung durch Bleiacetat, wobei das schwer lösliche Bleisalz der Pyrrol-carbonsäure-(3) ausfällt (CIAMICIAN, *M.* **1**, 625; CIA., SILBER, *B.* **17**, 1438; *G.* **14**, 266). Beim Verschmelzen der Kaliumverbindung des 3-Methyl-pyrrols mit Kaliumhydroxyd (CIA., *B.* **14**, 1054; *G.* **11**, 228; vgl. CIA., *M.* **1**, 628). Durch Schmelzen der Kaliumverbindung des beim Kochen von Pyrrol mit Aceton in Gegenwart von Zinkchlorid erhältlichen Isopropyl-pyrrols mit Kaliumhydroxyd (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **20**, 855; vgl. CIA., *B.* **37**, 4242). — Nadeln. F: 161—162°

(Zers.); läßt sich im Wasserstoff- und Kohlendioxydstrom nur unter starker Zersetzung sublimieren; zerfällt beim Erhitzen im Vakuum in Pyrrol und Kohlendioxyd (CIA., *M.* 1, 626, 627). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (D., Z.). — Spaltet beim Liegen an der Luft, beim Kochen in wäßr. Lösung und beim Verdunsten der äther. Lösung Kohlendioxyd ab (CIA., *M.* 1, 626). — $AgC_5H_4O_2N$. Niederschlag (D., Z.). — $Ba(C_5H_4O_2N)_2$. Nadeln. Zersetzt sich teilweise beim Erhitzen in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (CIA., *M.* 1, 627).

Methylester $C_6H_7O_2N = HNC_4H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Pyrrol-β-carbonsäure beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 20, 855). — Nadeln oder Blättchen. F: 129°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther.

2. Carbonsäuren $C_6H_7O_2N$.

1. *α-Pyrrylessigsäure* $C_6H_7O_2N = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$.

N-Methyl-α-pyrrylessigsäure $C_7H_9O_2N = CH_3 \cdot NC_4H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (Kp: 230—240°) entsteht beim Erhitzen von N-Methyl-pyrrol mit Diazoessigester auf 120°; man verseift ihn durch Kochen mit Barytwasser (PICCININI, *R. A. L.* [5] 8 I, 314; vgl. NENITZESCU, SOLOMONICA, *B.* 64 [1931], 1924, 1930). — Blättchen (aus Petroläther). F: 113—114° (P.), 112° (N., SOL.). Leicht löslich in Wasser (P.).

2. *2-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)* $C_6H_7O_2N = \begin{matrix} HC\text{——}C\cdot CO_2H \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des 2-Methyl-pyrrols im Kohlendioxyd-Strom auf 180—200° (CIAMICIAN, *B.* 14, 1056; *G.* 11, 230; vgl. BENARY, *B.* 44 [1911], 495). — Krystalle (aus Wasser). F: 169,5° (CIA.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Destillation des Calciumsalzes mit Calciumhydroxyd 2-Methyl-pyrrol (CIA.). — Bleisalz. Leicht löslich (CIA.).

3. *4-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(2 oder 3)* $C_6H_7O_2N = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CO_2H \\ HC\cdot NH\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des 3-Methyl-pyrrols im Kohlendioxyd-Strom auf 180—200° (CIAMICIAN, *B.* 14, 1056; *G.* 11, 230). — Krystalle (aus Äther). F: 142,4°. — Zersetzt sich teilweise beim Kochen mit Wasser. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Destillation des Calciumsalzes mit Calciumhydroxyd 3-Methyl-pyrrol. — Bleisalz. Schwer löslich.

3. Carbonsäuren $C_7H_9O_2N$.

1. *2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)* $C_7H_9O_2N = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CO_2H \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. MAGNANINI, *B.* 22, 40; *G.* 19, 80; PILOTY, HIRSCH, *A.* 395 [1913], 70. — *B.* Beim Kochen des zugehörigen Äthylesters mit Alkalilauge (KNORR, *A.* 236, 325, 326). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 183° unter Zerfall in 2.4-Dimethyl-pyrrol und Kohlendioxyd (K.); F: 186° (ANGELI, *G.* 22 II, 12). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,5 \times 10^{-7}$ (A.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.4-Dimethyl-pyrrol (K.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol (M., *B.* 21, 2875; *G.* 18, 550).

Äthylester $C_9H_{13}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-monoäthylesters-(4) über den Schmelzpunkt (KNORR, *A.* 236, 325). Beim Eintragen von Zinkstaub in eine Lösung von äquimolekularen Mengen Acetessigester und Isonitrosoaceton in 70%iger Essigsäure (KNORR, LANGE, *B.* 35, 3007). — Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: 75—76° (K.; K., L.). Kp: 291° (korr.) (K.); Kp_{110}: 225—230° (K., L.); Kp_{25}: 181—182° (FEIST, *B.* 35, 1652). Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (K.). — Liefert beim Behandeln mit warmer konzentrierter Schwefelsäure 2.4-Dimethyl-pyrrol (K.). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Kaliumdisulfat bei 90—100° zu 5.5'-Benzal-bis-[2.4-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 3674), mit Anisaldehyd zu einer analog konstituierten, bei 171—172° schmelzenden, nicht näher untersuchten Verbindung (F.).

Anilid $C_{13}H_{14}ON_2 = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-monoanilid-(4) beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (KNORR, *A.* 236, 329). — Amorph. F: 80°. Läßt sich bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillieren. Zeigt die Fichtenspanreaktion.

2. *3.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(2)* $C_7H_9O_2N$ = $\begin{matrix} HC & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C\cdot & NH & \cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 1-[3.5-Dimethyl-pyrroyl-(2)]-3.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(2) mit 17%iger Kalilauge (MAGNANINI, *B.* **22**, 38; *G.* **19**, 88). — Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 137° (Zers.); sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: ANGELI, *G.* **22** II, 12. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser teilweise in 2.4-Dimethyl-pyrrol und Kohlensäure (M.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol und Tetramethylpyrokoll (Syst. No. 3593) (M.).

1-[3.5-Dimethyl-pyrroyl-(2)]-3.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{16}O_3N_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C\cdot & NH & \cdot C\cdot CO\cdot N \end{matrix}\begin{matrix} \diagup C(CO_2H):C\cdot CH_3 \\ \diagdown C(CH_3)\text{=}CH \end{matrix}$. *B.* *Beim Kochen von 2 g Tetramethylpyrokoll (Syst. No. 3593) mit alkoh. Kalilauge (2 g KOH in 40 cm^3 90—95%igem Alkohol) (MAGNANINI, *B.* **22**, 36; *G.* **19**, 82). — Niederschlag. Schmilzt bei ca. 145° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. — Liefert beim Kochen mit 17%iger Kalilauge 3.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(2). Die Salze zersetzen sich leicht in warmer wäßriger Lösung unter Bildung von Tetramethylpyrokoll. — $Ba(C_{14}H_{15}O_3N_2)_2$. Tafeln.

Methylester $C_{15}H_{18}O_3N_2$ = $HNC_4H(CH_3)_2\cdot CO\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 1-[3.5-Dimethyl-pyrroyl-(2)]-3.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(2) mit überschüssigem Methyljodid (MAGNANINI, *B.* **22**, 36; *G.* **19**, 84). — Tafeln (aus Essigester + Petroläther). Monoklin prismatisch (NEGRI, *B.* **22**, 37; *G.* **19**, 85; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 529). F: 163—163,5°; leicht löslich in Chloroform, schwerer in Essigester und Benzol, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (M.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen in wäßrig-alkoholischer Lösung oder beim Erwärmen mit Soda-Lösung Tetramethylpyrokoll.

3. *2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)* $C_7H_9O_2N$ = $\begin{matrix} HC & \text{——} & C\cdot CO_2H \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C\cdot & NH & \cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des zugehörigen Äthylesters mit wäßr. Alkalilauge (KNORR, *B.* **18**, 1564) oder mit alkoh. Kalilauge (HANTZSCH, *B.* **23**, 1475). — Nadeln (durch Fällen der alkal. Lösung mit Mineralsäure). Schmilzt bei 213° (ANGELI, *G.* **22** II, 14) unter Zerfall in Kohlendioxyd und 2.5-Dimethyl-pyrrol (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1\times10^{-6}$ (A.). — Wird durch Säuren in 2.5-Dimethyl-pyrrol und Kohlendioxyd zersetzt (K.). Das Ammoniumsalz gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine kirschrote Färbung (K.). Das Silbersalz zersetzt sich beim Erwärmen unter Spiegelbildung (K.).

Methylester $C_8H_{11}O_2N$ = $HNC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf ein Gemisch aus 1 Mol Acetessigsäuremethylester und 2 Mol Chloraceton bei —1° (KORSCHUN, *B.* **37**, 2196). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119,5°. Kp_{15}: 170°.

Äthylester $C_9H_{13}O_2N$ = $HNC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-monoäthylester über den Schmelzpunkt (KNORR, *B.* **18**, 1563, 1564). Beim Versetzen eines Gemisches aus Acetessigester und Chloraceton mit überschüssigem konzentriertem wäßrigem Ammoniak (HANTZSCH, *B.* **23**, 1474; vgl. KORSCHUN, *B.* **37**, 2196) oder, neben 2.4-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester und einer Verbindung $C_7H_{14}O_4$ (Bd. III, S. 653), beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung eines Gemisches von Acetessigester und Chloraceton (FEIST, *B.* **35**, 1539, 1545). Bei der Einw. von alkoholischem oder wäßrigem Ammoniak auf β.ε-Dioxo-hexan-γ-carbonsäure-äthylester (OSSIPOW, KORSCHUN, Ж. **35**, 633; *C.* **1903** II, 1281). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (PJATNIZKI, Ж. **35**, 633; *C.* **1903** II, 1281). F: 117—118° (KN.), 117° (O., Ko.), 116—117° (H.). Kp_{731}: 290° (KN.); Kp_{15}: 130° (Ko.). Flüchtig mit Wasserdampf (KN.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumdisulfat auf 120° 4.4'-Benzal-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 3674) (F., *B.* **35**, 1651).

1.2.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_8H_{11}O_2N$ = $CH_3\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des zugehörigen Äthylesters (KORSCHUN, Ж. **35**, 635; *C.* **1903** II, 1281). — Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 175°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Benzol. Die Salze sind in Wasser löslich.

Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N$ = $CH_3\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Methylamin auf β.ε-Dioxo-hexan-γ-carbonsäure-äthylester (KORSCHUN, Ж. **35**, 635; *C.* **1903** II,

1281). Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylesters mit überschüssigem Methyljodid (K., TREFILJEW, Ж. 35, 636; C. 1903 II, 1281). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 48°; Kp_{746}: 282—283° (unkorr.); flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (K.).

1-Äthyl-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_9H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des zugehörigen Äthylesters (KORSCHUN, Ж. 35, 636; C. 1903 II, 1281). — Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen.

Äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = C_2H_5\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (KORSCHUN, Ж. 35, 635; C. 1903 II, 1281). — *B.* Bei der Einw. von Äthylamin auf *β.ε*-Dioxo-hexan-*γ*-carbonsäure-äthylester (K.). — Flüssigkeit. Kp_{748}: 286° (unkorr.). D_{15}^{24}: 1,0122.

1-Butyl-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (KORSCHUN, Ж. 35, 636; C. 1903 II, 1281). — *B.* Durch Verseifen des aus *β.ε*-Dioxo-hexan-*γ*-carbonsäure-äthylester und Butylamin erhaltenen Reaktionsprodukts (K.). — Krystalle. F: 154°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol.

1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des zugehörigen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (FEIST, B. 35, 1547). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 205° (Zers.).

Äthylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen Acetessigester und Chloraceton mit überschüssigem Anilin (FEIST, B. 35, 1546). — Krystalle. F: 43°; Kp_{40}: 225°; sehr leicht löslich in organischen Solvenzien, außer in Ligroin (F., B. 35, 1547). — Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumdisulfat bei 120—130° zu 4.4'-Benzal-bis-[1-phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 3674) (F., B. 35, 1653). Zeigt in verd. Schwefelsäure erst nach langem Kochen die rote Fichtenspanreaktion (F., B. 35, 1547).

1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_7H_9O_3N = HO\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer Lösung von 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester in überschüssiger Natronlauge (KNORR, A. 236, 300). Beim Kochen des zugehörigen Äthylesters (s. u.) mit Natronlauge (K., A. 236, 301). — Nadeln. Zersetzt sich bei 138°. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol (Bd. XX, S. 175). Spaltet bei längerem Kochen mit Wasser Kohlensäure ab. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Äthylester $C_9H_{13}O_3N = HO\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-monoäthylester auf ca. 190° (KNORR, A. 236, 301). — Flüssigkeit.

1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (?) $C_9H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot NC_4H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus *β.ε*-Dioxo-hexan-*γ*-carbonsäure-äthylester und essigsaurem Hydrazin in Alkohol (KORSCHUN, B. 37, 2191; Ж. 36, 1325; 37, 33). — Krystalle (aus Ligroin). F: 87—88°. An der Luft beständig. Leicht löslich außer in kaltem Ligroin, Petroläther und Wasser. Löst sich in schwach verdünnten Mineralsäuren. — Bleibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unverändert.

4. Carbonsäuren $C_8H_{11}O_2N$.

1. ***2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-nicotinsäure, N.γ-Dihydro-α.α'-lutidin-β-carbonsäure*** $C_8H_{11}O_2N$ = $\begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H \\ \Vert \qquad\quad \Vert \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen des zugehörigen Äthylesters (s. u.) mit konz. Kalilauge (SCHIFF, PROSIO, G. 25 II, 75). — $C_8H_{11}O_2N+HCl$. Krystalle (aus Methanol + Äther). — $2C_8H_{11}O_2N+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Orangerote Prismen, die bei 120° das Krystallwasser verlieren.

Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_5H_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Lösen von 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester in alkoh. Chlorwasserstoff und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad (SCHIFF, PROSIO, G. 25 II, 73). — Hellgelbes, stark

riechendes Öl. Kp: 235°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — $C_{10}H_{15}O_2N + HgCl_2$. Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser. — $2C_{10}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. F: 140°.

2. *2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)* $C_8H_{11}O_2N$ = $\begin{array}{c} CH_3\cdot C \text{——} C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$.

Methylester $C_9H_{13}O_2N = HNC_4(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigsäuremethylester mit Methyl-α-chloräthyl-keton in wäßr. Ammoniak unter Einleiten von Ammoniak (Korschun, *B.* **38**, 1129; *R. A. L.* [5] **14** I, 396). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124,5—126°. Fast unlöslich in warmem Wasser, Ligroin und Petroläther, sonst leicht löslich.

Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_4(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von β.ε-Dioxo-δ-methyl-hexan-γ-carbonsäure-äthylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak oder beim Erhitzen von Acetessigester mit Methyl-α-chloräthyl-keton in wäßr. Ammoniak unter Einleiten von Ammoniak (Korschun, *B.* **38**, 1128; Ж. **37**, 227; *R. A. L.* [5] **14** I, 394). — Nadeln (aus Petroläther). F: 101,5—102,5° (korr.). Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigester, Aceton und Chloroform, schwer in Ligroin, Petroläther und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 120—125° 2.3.5-Trimethyl-pyrrol.

3. *Nortropen-(2)-carbonsäure-(2), Anhydronorekgonin, Norekgonidin* $C_8H_{11}O_2N$, Formel I.

I. $\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH\text{—}C\cdot CO_2H \\ \quad | \quad NH \quad CH \\ H_2C\text{—}CH\text{—}CH_2 \end{array}$ II. $\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH\text{——}C\cdot CO_2H \\ \quad | \quad N\cdot CH_3 \quad CH \\ H_2C\text{—}CH\text{——}CH_2 \end{array}$

Tropen-(2)-carbonsäure-(2), Anhydroekgonin, Ekgonidin $C_9H_{13}O_2N$, Formel II. Zur Konstitution vgl. Willstätter, Bormer, *A.* **422** [1920], 22; Gadamer, John, *Ar.* **259** [1921], 227. — *B.* Beim Erhitzen von l-Ekgonin mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Rohr auf 140° (Einhorn, Marquardt, *B.* **23**, 472; Gadamer, Amenomiya, *Ar.* **242**, 2) oder mit 25%iger Schwefelsäure auf 140° bis 160° (Hesse, *A.* **271**, 183), ferner aus salzsaurem l-Ekgonin beim Kochen mit Phosphoroxychlorid (Ein., *B.* **20**, 1221), beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform im Rohr auf 100° (Merck, *B.* **19**, 3003) oder mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf 140° (Ein., *B.* **21**, 3035 Anm.). Beim Erhitzen von d-Pseudoekgonin (Ein., Ma., *B.* **23**, 471; Ga., A., *Ar.* **242**, 2, 9) oder von l-Cocain (Ein., *B.* **21**, 3035) mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Rohr auf 140°.

Krystalle (aus Methanol oder Methanol + Äther). F: 235° (Zers.) (Einhorn, *B.* **20**, 1223). Viel schwerer löslich in Alkohol als l-Ekgonin (Liebermann, Giesel, *B.* **21**, 3199); sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (Ein., *B.* **20**, 1223). Elektrolytische Dissoziationskonstante des Anhydroekgonins als Base (k_b) bei 14°: $3,68\times 10^{-11}$ (bestimmt durch den colorimetrisch mit Methylorange ermittelten Hydrolysengrad des Hydrochlorids) (Veley, *Soc.* **95**, 4). — Beim Behandeln der sodaalkalischen Lösung mit Kaliumpermanganat entstehen je nach Versuchsbedingungen l-Ekgonin, Nor-l-ekgonin, 2.3-Dioxy-tropan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3347), Bernsteinsäure und Oxalsäure (Ein., *B.* **21**, 49, 3036, 3038; Ein., Rassow, *B.* **25**, 1395). Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol erhält man Hydroekgonidin (Gemisch von Stereoisomeren) (S. 17) (Willstätter, *B.* **30**, 711; D. R. P. 94175; *C.* **1898** I, 228; *Frdl.* **4**, 1214; Gadamer, Amenomiya, *Ar.* **242**, 10; vgl. v. Braun, E. Müller, *B.* **51** [1918], 240; Ga., John, *Ar.* **259** [1921], 229). Beim Erhitzen von salzsaurem Anhydroekgonin mit Eisessig-Bromwasserstoff im Rohr auf 100° wird das Hydrobromid der 2-Brom-tropan-carbonsäure-(2) (S. 18) gebildet (Eichengrün, Ein., *B.* **23**, 2888; Ga., A., *Ar.* **242**, 16; vgl. Ga., Jo., *Ar.* **259** [1921], 231). Über Einw. von Brom auf salzsaures Anhydroekgonin in Eisessig vgl. Ein., *B.* **20**, 1226; Eichengrün, Ein., *B.* **23**, 2873; Ga., A., *Ar.* **242**, 14; Lindemann, Heinemann, *A.* **447** [1926], 85. Beim Erhitzen von Anhydroekgonin mit Wasser im Rohr auf 150° wird Methylamin abgespalten (Ein., *B.* **21**, 3040); beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 280° entstehen Ammoniak, Methylamin, Methylchlorid, Pyridin, Tropidin (Bd. XX, S. 177) und andere Zersetzungsprodukte (Ein., *B.* **22**, 401, 1362; **23**, 1339).

$C_9H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol) (Hesse, *A.* **271**, 183); wasserhaltige rhombisch bipyramidale (Lehmann, *B.* **21**, 3036; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 866) Tafeln (aus Wasser), die beim Erhitzen in wasserfreie(?) Nadeln zerfallen (Lehmann). F: 240—241° (Einhorn, *B.* **20**, 1223). $[\alpha]_D^{15}$: —62,7° [Wasser; c = 3 (bezogen auf wasserfreie Substanz)] (Hesse, *A.* **271**, 184; vgl. Ein., *B.* **22**, 1495). — $C_9H_{13}O_2N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 222° (Zers.) (Ein., *B.* **20**, 1224). — $C_9H_{13}O_2N + HBr + 2Br$. Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 154—155° (Zers.); bei der Destillation mit Wasserdampf oder beim Lösen

in verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. Essigester entsteht bromwasserstoffsaures Anhydroekgonin (EIN., *B.* **20**, 1224). — $C_9H_{13}O_2N + HI$. Krystalle (aus Alkohol) (EIN., *B.* **20**, 1222). — $C_9H_{13}O_2N + HI + 2I$. Braunviolette Blättchen (aus Eisessig). F: 185—186°; liefert beim Kochen mit Wasser jodwasserstoffsaures Anhydroekgonin; gibt auch bei der Einw. von schwefliger Säure, von wäßr. Ammoniak oder von Quecksilber in siedendem Alkohol das addierte Jod ab (EIN., *B.* **20**, 1222). — $C_9H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$ (MERCK, *B.* **19**, 3003). Schwefelgelbe Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich (EIN., *B.* **20**, 1223). — $2C_9H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. F: 223° (Zers.) (EIN., *B.* **20**, 1223).

Anhydroekgonin - äthylester, Ekgonidin - äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von jodwasserstoffsaurem Anhydroekgonin mit absolut-alkoholischer Salzsäure (EINHORN, *B.* **20**, 1225). Beim Kochen von (bei 120—130° getrocknetem) salzsaurem Anhydroekgonin mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 234; vgl. EIN., W., *A.* **280**, 122). — Öl von schwachem Pyridingeruch (LIEBERMANN, *B.* **40**, 3602). $Kp_{ca.\,16}$: 136—139° (korr.) (W., *A.* **317**, 235); $Kp_{ca.\,11}$: 130—132° (L.). D_4^{17}: 1,064; $[\alpha]_D^{19}$: —51,9° (L.). Sehr leicht löslich in kaltem, schwer löslich in warmem Wasser (W., *B.* **30**, 715). Reagiert stark alkalisch (L.). — $C_{11}H_{17}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 243—244° (EIN.). — $C_{11}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Körner. F: 124° (L.). — $2C_{11}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser) (EIN.); blaßgelbe Nadeln (L.). F: 211° (EIN.), 217° (L.). Schwer löslich in Wasser (EIN.). — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 168°; sehr schwer löslich (L.).

Anhydroekgonin-hydroxymethylat, Ekgonidin-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Anhydroekgonin-methylbetains $C_{10}H_{17}O_3N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_9 \cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von l-Cocain-jodmethylat mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Rohr auf 140° (EINHORN, *B.* **21**, 3042). Das Jodid bezw. Chloroaurat entstehen beim Behandeln von Anhydroekgonin-methylbetain mit Jodwasserstoffsäure bezw. salzsaurer Goldchlorid-Lösung (EIN., TAHARA, *B.* **26**, 327, 328 Anm.). — Jodid $C_{10}H_{16}O_2N \cdot I + H_2O$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 207—208° (Zers.) (EIN.; EIN., T.; EIN., WILLSTÄTTER, *B.* **27**, 2451). — $C_{10}H_{16}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Bernsteingelbe Nadeln (aus Wasser). F: 217° (EIN., T.).

Anhydrid, Anhydroekgonin-methylbetain, Ekgonidin-methylbetain $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Anhydroekgonin-äthylester-jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd (EINHORN, TAHARA, *B.* **26**, 327) oder gelbem Quecksilberoxyd (EIN., WILLSTÄTTER, *B.* **27**, 2448). — Wasserhaltige (EIN., W.) Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 169° unter Zersetzung (EIN., T.; EIN., W.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (EIN., W.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral und schmeckt bitter (EIN., W.). — Wird durch Kochen mit Natronlauge zersetzt unter Bildung von Dimethylamin und der bei 32° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (Bd. IX, S. 430) (EIN., T.; EIN., W.; vgl. W., *B.* **31**, 1546, 2503). Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in siedendem Methanol Anhydroekgonin-methylester-jodmethylat (EIN., T.; EIN., W.). Beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° entsteht neben geringen Mengen Anhydroekgonin-jodmethylat Anhydroekgonin-äthylester-jodmethylat (EIN., W.), beim Kochen mit äthylalkoholischer Salzsäure Anhydroekgonin-äthylester-chlormethylat (EIN., T.; vgl. EIN., W.). Diese Verbindung erhält man auch durch Kochen mit Äthylalkohol und Schwefelsäure, Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kaliumcarbonat unter starker Kühlung und Einw. von Salzsäure auf die Base; macht man das Reaktionsgemisch ohne Kühlung alkalisch, so entsteht unter Abspaltung von Dimethylamin der Äthylester der bei 32° schmelzenden Cycloheptatriencarbonsäure (Bd. IX, S. 431) (EIN., W.).

```
H₂C————CH—C·CO·O
 |   (CH₃)₂N+  ‖   |
 |             CH  |
H₂C————CH—CH₂
```

Anhydroekgonin - methylester - hydroxymethylat, Ekgonidin - methylester-hydroxymethylat $C_{11}H_{19}O_3N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{18}O_2N \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen der wäßr. Lösung von l-Cocain-jodmethylat (EINHORN, *B.* **21**, 3042). Beim Behandeln der äther. Lösung von (nicht näher beschriebenem) Anhydroekgonin-methylester mit Methyljodid (EIN., TAHARA, *B.* **26**, 326). Beim Kochen von Anhydroekgonin-methylbetain mit Methyljodid in Methanol (EIN., T., *B.* **26**, 328; EIN., WILLSTÄTTER, *B.* **27**, 2449, 2450). — Prismen (aus Alkohol). F: 195—196° (EIN.; EIN., W.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (EIN., T.). — Geht bei der Einw. von feuchtem Silberoxyd in Anhydroekgonin-methylbetain über (EIN., W.). Beim Kochen mit absol. Alkohol entsteht Anhydroekgonin-äthylester-jodmethylat (EIN., W.).

Anhydroekgonin-äthylester-hydroxymethylat, Ekgonidin-äthylester-hydroxymethylat $C_{12}H_{21}O_3N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Anhydroekgoninäthylester in Äther (EINHORN, TAHARA, *B.* **26**, 327; EIN., WILLSTÄTTER, *A.* **280**, 123; W., *A.* **317**, 235). Salze entstehen ferner aus Anhydroekgonin-methylbetain beim Kochen mit äthylalkoholischer Salzsäure (EIN., T., *B.* **26**, 329; vgl. EIN., W., *B.* **27**, 2444), mit Äthylalkohol und Schwefelsäure (EIN., W., *B.* **27**, 2452).

beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (EIN., W., *B.* **27**, 2451). Das Jodid entsteht beim Kochen von Anhydroekgonin-methylester-jodmethylat mit absol. Alkohol (EIN., W., *B.* **27**, 2450). — Das Jodid geht bei der Einw. von feuchtem Silberoxyd oder gelbem Quecksilberoxyd in Anhydroekgonin-methylbetain über (EIN., T.; EIN., W., *B.* **27**, 2448). Beim Kochen des Jodids mit verd. Natronlauge entstehen Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 32° (Bd. IX, S. 430) und Dimethylamin (EIN., T.; EIN., W., *A.* **280**, 123; W.). — Jodid $C_{12}H_{20}O_2N\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). F: 177°; leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (EIN., T.). — $C_{12}H_{20}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 167° (EIN., T.). — Chloroplatinat. Rotgelbe Blätter. F: 218° (EIN., T.).

5. Carbonsäuren $C_9H_{13}O_2N$.

1. *α-[1.2-Dihydro-pyridyl-(2)]-isobuttersäure* $C_9H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} HC\cdot CH:CH \\ HC\cdot NH\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H \end{matrix}$.

α-[1-Isobutyryl-1.2-dihydro-pyridyl-(2)]-isobuttersäure $C_{13}H_{19}O_3N$ = $\begin{matrix} HC\text{———}CH\text{===}CH \\ HC\cdot N[CO\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln einer kalten ätherischen Lösung des Reaktionsprodukts aus Pyridin und Dimethylketen mit verd. Salzsäure (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **40**, 1152; vgl. ST., KL., KOBER, *A.* **374** [1910], 23). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 94—95°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Petroläther (ST., KL., KO.). — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Pyridin und Isobuttersäure (ST., KL.; ST., KL., KO.).

2. *2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-nicotinsäure, 1.4-Dihydro-kollidin-carbonsäure-(3)* $C_9H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} HC\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\text{—}NH\text{—}C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

Äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = HNC_5H_2(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit 25%iger Salzsäure (HANTZSCH, *A.* **215**, 40) oder mit 60—75%iger Kalilauge (COHNHEIM, *B.* **31**, 1034). Beim Kochen von 2.4.6-Trimethyl-5-acetyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit 40%iger Natronlauge (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1032; vgl. C.). — Krystalle, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ligroin an der Luft beständig sind und in weniger reinem Zustande zu einem Öl zerfließen (C.). F: 89—90° (C.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser; löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in verd. Säuren (C.). Schwache Base (H.). — Reduziert kalte Permanganat-Lösung (C.). Liefert bei der Oxydation mit nitrosen Gasen in alkoh. Lösung 2.4.6-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (H.). — $2C_{11}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Hellbraune Nadeln (H.).

3. *2.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3)* $C_9H_{13}O_2N$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C\text{——}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

Äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = HNC_4(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Amino-crotonsäure-äthylester und Methyl-[α-chlor-propyl]-keton in konzentriertem wäßrigem Ammoniak am Rückflußkühler (KORSCHUN, *Bl.* [4] **3**, 594). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 74—75°. Leicht löslich in Methanol, Äthylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Äther und Essigester, ziemlich schwer in Petroläther.

6. 2-n-Hexyl-pyrrol-n-caprylsäure-(5), η-[5-n-Hexyl-pyrryl-(2)]-n-caprylsäure $C_{18}H_{31}O_2N$ = $\begin{matrix} HC\text{——}CH \\ CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H \end{matrix}$. Vgl. darüber Bd. III, S. 762 unter ϑ.λ-Diketo-stearinsäure.

4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_6H_5O_2N$.

1. *Pyridin-carbonsäure-(2), Pyridin-α-carbonsäure, α-Picolinsäure*, gewöhnlich schlechthin *Picolinsäure* genannt, $C_6H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von α-Picolin mit Kaliumpermanganat (WEIDEL, *B.* **12**, 1992; vgl. MENDE, *B.* **29**, 2887; CAMPS, *Ar.* **240**, 345; H. MEYER, *M.* **23**, 438 Anm. 1; PINNER, *B.* **33**, 1226). Beim Kochen von

[Ring formula: pyridine ring, positions 1 (N), 2, 3, 4, 5, 6; CO_2H at 2]

2-Phenyl-pyridin mit Chromsäure in verd. Schwefelsäure (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 477). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmeckt fade, sauer, nachträglich etwas bitter (W.). F: 134,5—136° (W.), 137° (C.), 137—139° (LADENBURG, *B.* 24, 640 Anm.). Sublimiert oberhalb des Schmelzpunkts, langsam schon unterhalb 100° in Nadeln (W.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff (W.). 10 cm³ der gesättigten alkoholischen Lösung enthalten bei 25° 0,54 g Picolinsäure (KAILAN, *M.* 28, 706). Elektrische Leitfähigkeit und Dissoziationskonstante: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 385; vgl. LADENBURG, *B.* 24, 640 Anm. Einfluß auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 334. Läßt sich mit Barytwasser gegen Phenolphthalein scharf titrieren (K.). — Picolinsaures Kupfer liefert bei der trocknen Destillation Pyridin und α.α-Dipyridyl (Syst. No. 3485) (BLAU, *M.* 10, 375; vgl. *B.* 21, 1077); picolinsaures Calcium gibt beim Erhitzen mit Calciumoxyd Pyridin und γ.γ-Dipyridyl (Syst. No. 3485) (WEIDEL, *B.* 12, 2000). Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol entsteht Pipecolinsäure (LADENBURG, *B.* 24, 640; MENDE, *B.* 29, 2887), bei der Einw. von Natriumamalgam in alkal. Lösung α-Oxy-adipinsäure (WEI., *M.* 11, 522; vgl. *B.* 12, 2001). Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig erhält man α-Picolin, beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 250—270° außerdem Piperidin (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] 34, 242, 247). Picolinsäure ist beständig gegen Chlor in Eisessig und gegen Antimonpentachlorid in der Hitze (SEY., *J. pr.* [2] 34, 249). Erhitzt man Picolinsäure mit 5 Mol Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid im Rohr auf 250—270° und kocht das Reaktionsprodukt mit 80%iger Schwefelsäure, so erhält man 4-Chlor-picolinsäure und 4-Chlor-6-oxy-picolinsäure (SEY., *J. pr.* [2] 34, 250; vgl. GRAF, *J. pr.* [2] 133 [1932], 37). Gibt bei 20 Min. langem Kochen mit Thionylchlorid Picolinsäurechlorid, das bei Anwesenheit von Feuchtigkeit durch überschüssiges Thionylchlorid leicht in sein Hydrochlorid verwandelt wird (SPÄTH, SPITZER, *B.* 59 [1926], 1480; vgl. H. MEYER, *M.* 22, 112; M., GRAF, *B.* 61 [1928], 2203). Picolinsäure wird durch konzentrierte alkoholische Kalilauge bei 240° in Pyridin und Kohlendioxyd gespalten (WEI., *B.* 12, 2001). Beim Erhitzen von picolinsaurem Kalium mit Methyljodid auf dem Wasserbad entsteht Picolinsäure-methylbetain (S. 36) (HANTZSCH, *B.* 19, 37); dieses bildet sich auch beim Erhitzen von Picolinsäure mit Methyljodid ohne Lösungsmittel oder in Wasser oder Alkohol auf 100° (TURNAU, *M.* 26, 538, 543). Analog entsteht beim Erhitzen mit Äthyljodid in Soda-Lösung Picolinsäureäthylbetain (M., *M.* 24, 199; vgl. T., *M.* 26, 560), während man bei Einw. von Allyljodid Picolinsäure-hydrojodid $2C_6H_5O_2N + HI$ erhält (T., *M.* 26, 560). Beim Erhitzen von Picolinsäure mit methylalkoholischer bzw. alkoholischer Salzsäure erhält man den Methylester bezw. Äthylester (ENGLER, *B.* 27, 1785; vgl. a. CAMPS, *Ar.* 240, 346). Geschwindigkeit der Veresterung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, *M.* 28, 706. — Die Lösungen der Picolinsäure geben mit Ferrosulfat eine gelbe (WEI., *B.* 12, 1994) bis gelbrote Färbung (SKRAUP, *M.* 7, 211; vgl. a. WOLFF, *A.* 322, 372 Anm.).

$NH_4C_6H_4O_2N$. Tafeln (aus Wasser). Triklin pinakoidal (DITSCHEINER, *B.* 12, 1995; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 684). Verflüchtigt sich schon unterhalb 100° langsam; sehr leicht löslich in Wasser (WEIDEL, *B.* 12, 1995). — Natriumsalz und Kaliumsalz bilden äußerst hygroskopische Schuppen und Nadeln (W.). — $Cu(C_6H_4O_2N)_2 + 2H_2O$ (E. FISCHER, HESS, STAHLSCHMIDT, *B.* 45 [1912], 2463). Blauviolette Nadeln (W.). Verliert das Krystallwasser im Exsiccator über Schwefelsäure (F., H., ST.). — $Mg(C_6H_4O_2N)_2 + 2H_2O$. Monoklin prismatisch (D.; JANDER, *Z. Kr.* 20, 245; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 684). — $Ca(C_6H_4O_2N)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (W.). — $Ba(C_6H_4O_2N)_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen. Schwerer löslich als das Calciumsalz (W.). — $Cd(C_6H_4O_2N)_2$ (bei 120°). Süß schmeckende Tafeln (W.). — $C_6H_5O_2N + HCl$. Rhombische Krystalle (D.; W., *B.* 12, 1998; JANDER, *Z. Kr.* 20, 246; v. LANG, *Z. Kr.* 40, 640; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 682). F: 210—212° (H. MEYER, *M.* 15, 164). — $2C_6H_5O_2N + HI$. *B.* Beim Eindampfen von Picolinsäure mit Jodwasserstoffsäure (TURNAU, *M.* 26, 549). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190—200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Chloroaurat. Gelbe Blättchen. F: 200°; zersetzt sich bei 204° (H. MEYER, *M.* 23, 441). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $2C_6H_5O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Krystalle. Monoklin prismatisch (D.; vgl. J.; *Groth, Ch. Kr.* 5, 683). F: 215—216° (unkorr.) (M., *M.* 15, 168). D^{21}_{4}: 2,0672 (W.).

Picolinsäure-methylester $C_7H_7O_2N = NC_5H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Picolinsäure mit Methanol im Chlorwasserstoff-Strom auf dem Wasserbad (ENGLER, *B.* 27, 1785). Beim Erhitzen von picolinsaurem Kalium mit methylschwefelsaurem Kalium unter Druck auf 110—120° (H. MEYER, *M.* 15, 182). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 14° (E.). Kp: 232° (unkorr.) (E.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (E.). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch (E.). — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Prismen (E.).

Picolinsäure-äthylester $C_8H_9O_2N = NC_5H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Picolinsäure mit alkoh. Salzsäure (ENGLER, *B.* **27**, 1785; H. MEYER, *M.* **23**, 438) oder mit Alkohol + konz. Schwefelsäure (CAMPS, *Ar.* **240**, 347). Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von picolinsaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium und wenig Alkohol unter Druck auf 150° (M., *M.* **15**, 165). — Öl, das an der Luft gelblich wird. Erstarrt bei —65° zu Krystallen und schmilzt dann wieder zwischen 0° und +2° (M., *M.* **15**, 167). Kp: 240—241° (M., *M.* **15**, 167), 243° (E.); Kp_{13}: 122—122,5° (SOBECKI, *B.* **41**, 4103). Mit Wasserdampf flüchtig (M.). Ist mit Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar (M., *M.* **15**, 167). — Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol: M., *M.* **15**, 181; WILLSTÄTTER, *B.* **29**, 390 Anm. 1. Liefert beim Behandeln mit $3^1/_4$ Mol Methylmagnesiumjodid in Äther und Zerlegen des Reaktionsprodukts mit konz. Kaliumcarbonat-Lösung 2-[α-Oxy-isopropyl]-pyridin (S.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle (M., *M.* **15**, 167). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 154° (unkorr.; Zers.) (M., *M.* **15**, 168). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Chloroplatinat der Picolinsäure.

Picolinsäure-propylester $C_9H_{11}O_2N = NC_5H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Gelbliches Öl. Kp: 255° (ENGLER, *B.* **27**, 1785). — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blätter (aus Wasser).

Picolinsäure-isobutylester $C_{10}H_{13}O_2N = NC_5H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig. Kp: 261,5° (ENGLER, *B.* **27**, 1786). — $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol).

Picolinsäure-isoamylester $C_{11}H_{15}O_2N = NC_5H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. Unangenehm riechendes gelbliches Öl. Kp: 278—279° (geringe Zers.) (ENGLER, *B.* **27**, 1786). — $2C_{11}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

Picolinsäure-chlorid $C_6H_4ONCl = NC_5H_4 \cdot COCl$. *B.* Bei 20 Min. langem Kochen von Picolinsäure mit Thionylchlorid (SPÄTH, SPITZER, *B.* **59** [1926], 1481; vgl. H. MEYER, *M.* **22**, 112; M., GRAF, *B.* **61** [1928], 2204). — Farblose Krystalle (durch Sublimation im Hochvakuum). F: 46° (M., G.), 45—47° (SP., SP.). Kp_{10}: ca. 160° (geringe Zers.) (SP., SP.). Leicht löslich in Thionylchlorid und in organischen Lösungsmitteln (M., G.). — Die Krystalle gehen beim Aufbewahren rasch in eine grünschwarze Masse über; die Benzol-Lösung ist auch in der Hitze unverändert haltbar (M., G.). — Wird durch Thionylchlorid bei Anwesenheit von Feuchtigkeit in das Hydrochlorid übergeführt (M., G.). — $C_6H_4ONCl + HCl$. Blätter. F: 118—122° (Zers.) (M., G.). Äußerst hygroskopisch; zerfällt an der Luft rasch, allmählich auch im Exsiccator über Kaliumhydroxyd, in Picolinsäure-hydrochlorid und Chlorwasserstoff (M., G.).

Picolinsäure-amid $C_6H_6ON_2 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Picolinsäure-methylester bezw. -äthylester durch Behandeln mit alkoh. Ammoniak (H. MEYER, *M.* **15**, 172, 182; ENGLER, *B.* **27**, 1786) oder konzentriertem wäßrigem Ammoniak (E.; CAMPS, *Ar.* **240**, 347). Beim Auflösen von Picolinsäure-chlorid in konzentriertem wäßrigem Ammoniak (M., *M.* **23**, 438). — Nadeln (aus Benzol). Monoklin prismatisch (STENGEL, *M.* **15**, 183; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 685). F: 103,5° (unkorr.) (M., *M.* **15**, 172), 105° (C.), 107° (unkorr.) (E.). Ist sublimierbar, destillierbar und mit Wasserdampf flüchtig (M., *M.* **15**, 173). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser (E.), fast unlöslich in Ligroin (M., *M.* **15**, 173). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd (C., *Ar.* **240**, 367) oder mit Thionylchlorid auf 100° (M., *M.* **23**, 439, 900) Picolinsäure-nitril. Beim Erhitzen mit Brom und verd. Kalilauge entstehen 2-Amino-pyridin und geringe Mengen bromfreier, gelblicher Nadeln, die bei ca. 92° schmelzen (M., *M.* **15**, 173); CAMPS (*Ar.* **240**, 347) erhielt bei Anwendung von überschüssigem Brom neben 2-Amino-pyridin 5-Brom-2-amino-pyridin und 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin (Syst. No. 3393) (vgl. TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50**, 484; *C.* **1923** III, 1021). — Hydrochlorid. Blättchen. Verwittert rasch an der Luft (E.). — Chloroaurat. Hellgelbes Krystallpulver. Sintert bei 215°, schmilzt erst bei viel höherer Temperatur (M., *M.* **23**, 441). Schwer löslich. — $2C_6H_6ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver (E.).

Picolinsäure-anilid $C_{12}H_{10}ON_2 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Picolinsäure mit Anilin auf 120° (ENGLER, *B.* **27**, 1786). — Krystalle (aus Alkohol). F: 76°. Löslich in Wasser.

Picolinsäure-o-toluidid $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Picolinsäure mit o-Toluidin auf 130° (ENGLER, *B.* **27**, 1787). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64,5°.

Picolinsäure-p-toluidid $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Picolinsäure mit p-Toluidin auf 140° (ENGLER, *B.* **27**, 1787). — Tafeln (aus Alkohol). F: 104°.

N-[Pyridin-α-carboyl]-glycin, „α-Pyridinursäure", „Picolinursäure" $C_8H_8O_3N_2 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Tritt im Harn von Kaninchen nach subcutaner Injektion

von α-Picolin auf (COHN, *H.* 18, 119; *B.* 27, 2907). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 164—165° (Zers.). Schwer löslich in Äther und in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Aminoessigsäure und Pyridin-α-carbonsäure. — $AgC_8H_7O_3N_2$. Nadeln. — $Ba(C_8H_7O_3N_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

Picolinsäure-nitril, 2-Cyan-pyridin, α-Pyridylcyanid $C_6H_4N_2 = NC_5H_4 \cdot CN$. *B.* Aus Picolinsäureamid durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd unter 20 mm Druck (CAMPS, *Ar.* 240, 367; vgl. H. MEYER, *M.* 23, 901) oder mit Thionylchlorid auf 100° (M., *M.* 23, 439, 900). — Nadeln (aus Äther) oder Prismen. F: 26° (M., *M.* 23, 440), 29° (C.). Kp: 212° bis 215° (M.). Riecht angenehm (C.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (C.; vgl. M.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder mit Natronlauge Picolinsäure (M.; C.). — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (C.). — $C_6H_4N_2 + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe, wasserhaltige Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 190° (M., *M.* 23, 440). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Salzsäure. — $2C_6H_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser (M., *M.* 23, 440).

Picolinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Picolinsäure-methylbetains $C_7H_9O_3N = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot CO_2H$.

B. der Salze bezw. des Anhydrids (Picolinsäure-methylbetains). Das neutrale bezw. basische Hydrojodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf picolinsaures Kalium (HANTZSCH, *B.* 19, 37) oder auf Picolinsäure ohne Lösungsmittel oder in wäßriger oder alkoholischer Lösung im Rohr bei 100° (TURNAU, *M.* 26, 538); aus den Salzen erhält man das Betain durch Schütteln mit Silberoxyd (H.; T.).

Anhydrid, Picolinsäure-methylbetain $C_7H_7O_2N = CH_3 \cdot \overset{+}{N}C_5H_4 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. Zerfließliche Krystalle (H.).

Salze $C_7H_8O_2N \cdot Ac$ bezw. $C_7H_7O_2N + HAc$. — $2C_7H_7O_2N + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 120° (T., *M.* 26, 546). Ist in wasserfreiem Zustand sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_7H_7O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 165—170° (T., *M.* 26, 541, 547). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_7H_7O_2N + HBr + H_2O$. Nadeln. F: ca. 115° (T., *M.* 26, 548). — $C_7H_7O_2N + HBr$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich gegen 179° (T., *M.* 26, 548). — $2C_7H_7O_2N + HI$. Fast farblose Nadeln (aus Methanol oder Alkohol oder aus Alkohol + Essigester). Zersetzt sich bei 154—158° (T., *M.* 26, 539). Leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Aceton. — $4C_7H_7O_2N + BaI_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schmilzt zwischen 130° und 150° (T., *M.* 26, 556). Leicht löslich in Wasser und Methanol, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt bei 110° 2 Mol Krystallwasser ab. — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle (aus Alkohol) (H.; T., *M.* 26, 548).

Picolinsäure-hydroxyäthylat, Ammoniumbase des Picolinsäure-äthylbetains $C_8H_{11}O_3N = (HO)(C_2H_5)NC_5H_4 \cdot CO_2H$. — $2C_8H_{10}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Beim Eindunsten von Picolinsäure-äthylbetain (s. u.) mit Salzsäure und überschüssigem Platinchlorid (H. MEYER, *M.* 15, 171). Gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmilzt rasch erhitzt bei 176° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol.

Anhydrid, Picolinsäure-äthylbetain $C_8H_9O_2N = C_2H_5 \cdot \overset{+}{N}C_5H_4 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Man erwärmt Picolinsäure mit Äthyljodid und verd. Soda-Lösung und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Silberoxyd (H. MEYER, *M.* 24, 199; vgl. a. TURNAU, *M.* 26, 560). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Picolinsäure-äthylester-jodäthylat (s. u.) mit überschüssigem Silberoxyd (M., *M.* 15, 170). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 54—55° (M., *M.* 15, 170). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin (M., *M.* 15, 170). — Wird beim Aufbewahren an der Luft rötlich (M., *M.* 15, 170). Beim Erhitzen in Gegenwart von Wasser entsteht Pyridin-hydroxyäthylat (M., *M.* 15, 171).

Picolinsäure-äthylester-hydroxyäthylat $C_{10}H_{15}O_3N = (HO)(C_2H_5)NC_5H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Picolinsäure-äthylester mit Äthyljodid auf 90° erhält man das Jodid (H. MEYER, *M.* 15, 168). — Jodid $C_{10}H_{14}O_2N \cdot I$. Gelbe Blättchen und Säulen (aus Alkohol). Rhombisch (STENGEL, *M.* 15, 186; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 685). F: 104—105° (unkorr.) (M.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther (M.). Beim Schütteln mit Silberoxyd und Wasser entsteht Picolinsäure-äthylbetain (M.).

4-Chlor-pyridin-carbonsäure-(2), 4-Chlor-picolinsäure $C_6H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 4-Chlor-2-methyl-pyridin mit Kaliumpermanganat-Lösung (Sedgwick, Collie, *Soc.* 67, 406). Entsteht neben 4-Chlor-6-oxy-picolinsäure, wenn man Picolinsäure mit 5 Mol Phosphorpentachlorid im Rohr auf 250—270° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit 80%iger Schwefelsäure kocht (Seyfferth, *J. pr.* [2] 34, 250; vgl. Graf, *J. pr.* [2] 133 [1932], 37). — Krystalle (aus Wasser), Nadeln und Prismen. F: 180° (Zers.) (Sey.). Schwärzt sich bei 185°; F: 194—195° (korr.) (Sedg., C.). Verflüchtigt sich schon bei 100° merklich (Sey.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (Sey.). Gibt mit verd. Mineralsäuren keine Salze (Sey.). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 160° Picolinsäure, bei Gegenwart von Phosphor außerdem α-Picolin (Sey., *J. pr.* [2] 34, 256). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhält man eine Säure vom Schmelzpunkt 275—276° (korr.) (4-Oxy-picolinsäure?) (Sedg., C.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwache Rotgelbfärbung (Sey.). — $KC_6H_3O_2NCl$ (Sedg., C.). — $Ca(C_6H_3O_2NCl)_2 + H_2O$. Prismen. Zersetzt sich bei 140° (Sey.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Bariumsalz. Krystalle (aus Wasser) (Sey.). — Weitere Metallsalze s. bei Sedg., C.

5-Chlor-pyridin-carbonsäure-(2), 5-Chlor-picolinsäure $C_6H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Graf, *J. pr.* [2] 133 [1932], 31, 32. — *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-picolinsäure mit Eisessig-Jodwasserstoff auf 140—150° (Ost, *J. pr.* [2] 27, 284). — Nadeln oder Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 168° (O.). Sublimiert bei 100°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Äther, leicht in heißem Wasser und Alkohol; verbindet sich nicht mit verd. Mineralsäuren (O.). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° Pipecolinsäure und 5-Chlor-2-methyl-pyridin (O.). — $Ba(C_6H_3O_2NCl)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (O.).

3.5-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(2), 3.5-Dichlor-picolinsäure $C_6H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet Chlor in mit Chlorwasserstoff gesättigtes α-Picolin bei 105—110° ein und erhitzt die bei 12 mm Druck zwischen 153° und 168° siedende Fraktion des Reaktionsprodukts mit 80%iger Schwefelsäure auf 130° (Sell, *Soc.* 93, 1994). — Nadeln (aus Wasser). F: 153—154° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen in Glycerin entsteht 3.5-Dichlor-pyridin.

Methylester $C_7H_5O_2NCl_2 = NC_5H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Wasser oder Methanol). F: 78—79° (unkorr.) (Sell, *Soc.* 93, 1996). Ist mit Wasserdampf flüchtig.

Amid $C_6H_4ON_2Cl_2 = NC_5H_2Cl_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren des Methylesters mit konz. Ammoniak (Sell, *Soc.* 93, 1996). — Nadeln (aus Wasser). F: 175—176° (unkorr.). — Gibt beim Behandeln mit Brom und Natronlauge 3.5-Dichlor-2-amino-pyridin (S., *Soc.* 93, 2003).

4.5-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(2), 4.5-Dichlor-picolinsäure $C_6H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Graf, *J. pr.* [2] 133 [1932], 38, 49. — *B.* Aus 4.5-Dichlor-2-trichlormethyl-pyridin durch langes Kochen mit Wasser, schneller beim Kochen mit 80%iger Schwefelsäure (Ost, *J. pr.* [2] 27, 278, 281). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 180° (Zers.) (O.). Verflüchtigt sich beträchtlich bei 100°; ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (O.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in heißem Wasser, Alkohol und heißem Chloroform (O.). Verbindet sich nicht mit verd. Mineralsäuren (O.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung wird Ammoniak abgespalten (O.). Gibt beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure 4(oder 5)-Chlor-x.x.x.x-tetrahydro-picolinsäure (S. 14) (O.). Einw. von Eisessig-Jodwasserstoff führt bei 140—150° zu 5-Chlor-picolinsäure, bei 155—160° außerdem zu Picolinsäure und Pipecolinsäure, in Gegenwart von Phosphor bei 160° zu Pipecolinsäure und 5-Chlor-2-methyl-pyridin (O.). — $NaC_6H_2O_2NCl_2$. Blättchen und Spieße. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Natronlauge (O.). — $KC_6H_2O_2NCl_2$. Krystalle (O.).

4.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(2), 4.6-Dichlor-picolinsäure $C_6H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dichlor-2-methyl-pyridin mit verd. Kaliumpermanganat-Lösung (Sedgwick, Collie, *Soc.* 67, 408). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101—102°. Schwer löslich in Wasser. — Geht bei 150—160° anscheinend in ein Anhydrid über. Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung 4.6-Diäthoxy-pyridin-carbonsäure-(2). — $Ba(C_6H_2O_2NCl_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle.

3.4.5-Trichlor-pyridin-carbonsäure-(2), 3.4.5-Trichlor-picolinsäure $C_6H_2O_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin mit 80%iger Schwefelsäure auf 120—130° (SELL, *Soc.* 87, 802). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 164—165° (unkorr.; Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser und Eisessig, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln (S., *Soc.* 87, 802). — Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 95, 299. — Liefert bei der Destillation mit Glycerin 3.4.5-Trichlor-pyridin (S., *Soc.* 87, 802).

Methylester $C_7H_4O_2NCl_3 = NC_5HCl_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff (SELL, *Soc.* 87, 803). — Tafeln (aus Methanol oder Wasser). F: 84—85° (unkorr.) (S.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in heißem Wasser (S.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 95, 299.

Amid $C_6H_3ON_2Cl_3 = NC_5HCl_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak auf den Methylester (SELL, *Soc.* 87, 803). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (unkorr.) (S.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Wasser (S.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 95, 298. — Gibt beim Behandeln mit Brom und Kalilauge 3.4.5-Trichlor-2-amino-pyridin (S.).

2. ***Pyridin-carbonsäure-(3), Pyridin-β-carbonsäure, Nicotinsäure*** $C_6H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Oxydation von β-Picolin mit Kaliumpermanganat-Lösung (WEIDEL, *B.* 12, 1992, 2004; OST, *J. pr.* [2] 27, 286; SEYFFERTH, *J. pr.* [2] 34, 258), von 3-Äthyl-pyridin mit Kaliumpermanganat-Lösung (WEIDEL, HAZURA, *M.* 3, 783; LADENBURG, *A.* 301, 152) oder mit Chromschwefelsäure (WYSCHNEGRADSKI, *B.* 12, 1480; Ж. 11, 185), von 3-Phenyl-pyridin in verd. Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 458). Aus Trigonellin (S. 42) bei der Destillation im Chlorwasserstoffstrom (HANTZSCH, *B.* 19, 34) oder beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 250—270° (JAHN, *B.* 20, 2842; THOMS, *B.* 31, 276). Beim Behandeln von 6-Chlor-nicotinsäure mit Zinn + Salzsäure (v. PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 2392). Beim Behandeln von 2-β-Pyridylbenzoesäure (S. 96) mit Chromschwefelsäure (SK., CO., *M.* 4, 453). Aus Pyridindicarbonsäure-(2.3) (Chinolinsäure, Syst. No. 3279) beim Erhitzen auf 150—160° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 1, 122), auf 190—210° (CAMPS, *Ar.* 240, 353), mit Salzsäure auf 180° (OST, *J. pr.* [2] 27, 286) oder beim Kochen mit Eisessig (HO., v. D., *B.* 14, 974; *R.* 1, 123). Durch Erhitzen von saurem chinolinsaurem Kalium auf 230—240° (SK., *M.* 2, 150). Aus Pyridin-dicarbonsäure-(2.5) (Isocinchomeronsäure) beim Erhitzen auf 245—250° (WEI., HERZIG, *M.* 1, 16; AHRENS, GORKOW, *B.* 37, 2063) oder mit essigsäureanhydridhaltigem Eisessig im Rohr auf 230° (WEI., HE., *M.* 6, 982). Aus Pyridin-dicarbonsäure-(3.4) (Cinchomeronsäure) bei der Destillation (HO., v. D., *A.* 204, 117; 207, 219, 226; CAMPS, *Ar.* 240, 359), beim Erhitzen mit Essigsäure + Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen des sauren Natriumsalzes (R. MAYER, *M.* 13, 351). Bei der thermischen Zersetzung von Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.5) (Berberonsäure, Syst. No. 3310) oder ihrem Dikaliumsalz (FÜRTH, *M.* 2, 420, 423). Durch Destillation des Natriumsalzes der Pyridin-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 3378) mit Kaliumcyanid und Erhitzen des entstandenen Nitrils mit konz. Salzsäure auf 110—120° (O. FISCHER, *B.* 15, 63). Bei der Oxydation von Nicotin (Syst. No. 3470) mit rauchender Salpetersäure (WEI., *A.* 165, 331), mit Chromschwefelsäure (HUBER, *A.* 141, 271; *B.* 3, 849; WEI., *A.* 165, 346) oder mit Kaliumpermanganat-Lösung (LAIBLIN, *B.* 10, 2136; *A.* 196, 135). Bei der Oxydation von Dipyridyl-(3.3') (Syst. No. 3485) in verd. Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat (SK., VORTMANN, *M.* 4, 595).

Darst. Eine Lösung von 10 g Nicotin in 100 cm³ Wasser und 20 g konz. Salpetersäure gießt man in 250 g konz. Salpetersäure, erhitzt im Wasserbad, bis die Entwicklung roter Dämpfe aufgehört hat, und dampft zur Trockne ein; das so erhaltene Nitrat kann durch Destillation, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder über das Kupfersalz in die freie Säure verwandelt werden (PICTET, SUSSDORFF, *C.* 1898 I, 677; vgl. Organic Syntheses, Coll. Vol. I [New York 1932], S. 378). Darstellung durch Oxydation des β-Picolin enthaltenden, bei 135—142° siedenden Teerbasengemisches mit Kaliumpermanganat: PINNER, *B.* 33, 1227; durch Permanganatoxydation der bei 132—140° siedenden Fraktion des Knochenteeröls: WEIDEL, *B.* 12, 1992.

Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 228—229° (WEIDEL, *B.* 12, 2004), 231—232° (LADENBURG, *A.* 301, 152), 232° (CAMPS, *Ar.* 240, 353). Sublimiert unzersetzt (WEI., *A.* 165, 333) von 150° an (OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] 42, 100). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, sehr schwer in Äther (WEI., *A.* 165, 333). Einfluß

auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 334. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,4\times10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 386; vgl. *Ph. Ch.* **2**, 902).

Nicotinsäure gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Hexahydronicotinsäure (S. 8) (LADENBURG, *B.* **25**, 2768). Wird in alkal. Lösung durch Natriumamalgam in α-[Oxymethyl]-glutarsäure (Bd. III, S. 449) übergeführt (WEIDEL, *M.* **11**, 502; FICHTER, BEISSWENGER, *B.* **36**, 1202). Bei der Einw. von 1 Mol Phosphorpentachlorid auf 1 Mol nicotinsaures Kalium unter Kühlung entsteht salzsaures Nicotinsäurechlorid (LAIBLIN, *A.* **196**, 168; vgl. SPÄTH, SPITZER, *B.* **59** [1926], 1482). Erhitzt man Nicotinsäure mit 5 Mol Phosphorpentachlorid im Rohr auf 250—270°, destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf und behandelt das überdestillierte Öl mit siedender Schwefelsäure, so erhält man eine x.x-Dichlor-nicotinsäure vom Schmelzpunkt 138° (S. 44), 5-Chlor-6-oxy-nicotinsäure und ein (nicht näher beschriebenes) Trichlorpyridin (Nadeln; F: 64—65°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin) (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] **34**, 259; vgl. GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 426; H. MEYER, GRAF, *B.* **61** [1928], 2213). Die Einw. von Thionylchlorid führt je nach den Versuchsbedingungen zu salzsaurem Nicotinsäurechlorid oder den Chloriden von 5-Chlor- und 5.6-Dichlor-nicotinsäure (SPÄ., SPI., *B.* **59**, 1479, 1482; M., GR., *B.* **61**, 2203, 2210; vgl. M., *M.* **22**, 111, 113). Nicotinsäure wird durch Erhitzen mit Bromwasser im Rohr auf 120° zersetzt unter Bildung von Pyridin, Bromoform und Kohlendioxyd (WEI., *A.* **165**, 344). Pyridin entsteht auch beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 240° (WEI., *B.* **12**, 2006) oder bei der Destillation von nicotinsaurem Calcium mit Ätzkalk (WEI., *A.* **165**, 343; LAI., *B.* **10**, 2140; *A.* **196**, 157). — Beim Erhitzen von Nicotinsäure mit Methyljodid auf 150° (M., *M.* **21**, 927 Anm.; TURNAU, *M.* **26**, 551) oder mit überschüssiger Soda-Lösung und Methyljodid (M., *M.* **24**, 199, 200) erhält man Nicotinsäure-jodmethylat. Erhitzt man nicotinsaures Kalium mit überschüssigem Methyljodid auf 150°, so bildet sich Nicotinsäure-methylesterjodmethylat (HANTZSCH, *B.* **19**, 32). Geschwindigkeit der Veresterung von Nicotinsäure durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, *M.* **28**, 711. — Die wäßr. Lösung der Nicotinsäure wird durch Bleiacetat nicht gefällt (WEI., *B.* **12**, 2007). Zeigt keine Färbung mit Ferrosalzen (WEIDEL, HERZIG, *M.* **1**, 41). Gibt in wäßr. Lösung mit Kupferacetat einen lichtblaugrünen Niederschlag, der auch in viel Wasser unlöslich ist (WEI., *B.* **12**, 2007).

$KC_6H_4O_2N$ (bei 110°). Zerfließliche Blättchen. Löslich in absol. Alkohol in jedem Verhältnis; aus der alkoh. Lösung mit Äther fällbar (LAIBLIN, *A.* **196**, 148). — $Cu(C_6H_4O_2N)_2$ (bei 105°). Blaugrüner Niederschlag (KAAS, *M.* **23**, 686). — $HO\cdot CuC_6H_4O_2N$. Hellblauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag (OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] **42**, 100). — $AgC_6H_4O_2N$. Nadeln (aus Wasser) (L., *A.* **196**, 145). — $Ca(C_6H_4O_2N)_2+5H_2O$. Prismen. Monoklin prismatisch (DITSCHEINER, *A.* **165**, 339; ARZRUNI, *R.* **1**, 125; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 686). Sehr schwer löslich in Wasser (WEI., *A.* **165**, 338; *B.* **12**, 2004; L., *A.* **196**, 147). — $C_6H_5O_2N+HCl$. Prismen oder Tafeln (WEI., *A.* **165**, 335; *B.* **12**, 2005; L., *A.* **196**, 151). Rhombisch bipyramidal (JANDER, *Z. Kr.* **20**, 248; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 685). F: 252—256° (J.). — $C_6H_5O_2N+HBr$. Gekrümmte Tafeln (L., *A.* **196**, 152). F: 275°; sublimierbar; läßt sich aus Wasser oder Alkohol umkrystallisieren (CLAUS, PYCHLAU, *J. pr.* [2] **47**, 416). — $C_6H_5O_2N+HI$. Fast farblos; sehr unbeständig; spaltet beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther Jod ab (TURNAU, *M.* **29**, 851). — $C_6H_5O_2N+HNO_3+H_2O$. Blätter oder Prismen (WEI., *A.* **165**, 334). F: 185° (PICTET, SUSSDORFF, *C.* **1898** I, 677). — $2C_6H_5O_2N+2HCl+AuCl_3$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich (L., *A.* **196**, 150). — $C_6H_5O_2N+HCl+AuCl_3$. Blättchen oder flache Nadeln. F: 207° (JAHNS, *B.* **20**, 2842; H. MEYER, *M.* **23**, 906). — $2C_6H_5O_2N+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Orangerote Krystalle. Monoklin prismatisch (DI., *A.* **165**, 336; BŘEZINA, *M.* **1**, 17, 44; **2**, 421; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 686). Wird beim Aufbewahren über Schwefelsäure (L., *A.* **196**, 149) oder beim Erhitzen auf 100° (SKRAUP, COBENZL, *M.* **4**, 454) wasserfrei. $D^{21,8}$: 2,1297 (WEI., *B.* **12**, 2005). — Piperidinsalz $C_6H_5O_2N+C_5H_{11}N$. Nadeln. F: 122° (PI., SU., *C.* **1898** I, 678).

Nicotinsäure-methylester $C_7H_7O_2N = NC_5H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße methylalkoholische Lösung von Nicotinsäure (ENGLER, *B.* **27**, 1787). Beim Erhitzen von Chinolinsäure-α-methylester auf 140° (KIRPAL, *M.* **20**, 768; vgl. K., *M.* **21**, 957) oder von Chinolinsäure-β-methylester auf 120° (K., *M.* **27**, 365). — Krystalle. F: 38°; Kp: 204° (unkorr.); löslich in Wasser, Alkohol und Benzol; gibt beim Stehenlassen mit methylalkoholischem Ammoniak Nicotinsäure-amid (E.).

Nicotinsäure-äthylester $C_8H_9O_2N = NC_5H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende alkoholische Lösung von Nicotinsäure (ENGLER, *B.* **27**, 1787; POLLAK, *M.* **16**, 46). Beim Erhitzen von Nicotinsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure im Wasserbad (CAMPS, *Ar.* **240**, 353). — Flüssigkeit. Erstarrt unterhalb 0° (E.; C.). Kp: 224° (unkorr.); Kp_{17}: 107—108° (Po.); Kp: 223—224° (C.); Kp_{734}: 220—221° (PICTET, SUSSDORFF, *C.* **1898** I, 677). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (Po.). — Liefert beim Stehenlassen mit 30%igem wäßrigem Ammoniak (C.) oder Erhitzen

mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (Po.) Nicotinsäure-amid. Bei der Einw. von Essigester in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht β-Pyridoylessigsäure-äthylester (Syst. No. 3366) (PINNER, *B.* **34**, 4247). — Bewirkt auf der Haut starkes Brennen und Ekzembildung (Po.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Zerfließliche Nadeln. F: 118—120° (Po.), 126—127° (PIC., S.). Wird durch Erwärmen mit Wasser unter Bildung von salzsaurer Nicotinsäure und Alkohol zersetzt (Po.). — Nitrat. F: 185° (PIC., S.). — $C_8H_9O_2N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 117° (Po.). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161° (Po.).

Nicotinsäure-propylester $C_9H_{11}O_2N = NC_5H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff durch die heiße Lösung von Nicotinsäure in Propylalkohol (ENGLER, *B.* **27**, 1787). — Flüssigkeit. Kp: 232°.

Nicotinsäure-isoamylester $C_{11}H_{15}O_2N = NC_5H_4\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff durch die heiße Lösung von Nicotinsäure in Isoamylalkohol (ENGLER, *B.* **27**, 1787). — Flüssigkeit. Kp: 259°.

Nicotinsäure-chlorid $C_6H_4ONCl = NC_5H_4\cdot COCl$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf nicotinsaures Kalium unter Kühlung (LAIBLIN, *A.* **196**, 168) oder bei gelindem Erwärmen von Nicotinsäure mit Thionylchlorid (SPÄTH, SPITZER, *B.* **59** [1926], 1479, 1482); durch längeres Kochen mit Thionylchlorid wird das salzsaure Salz in Nicotinsäure-chlorid und Salzsäure gespalten (H. MEYER, GRAF, *B.* **61** [1928], 2205; vgl. M., *M.* **22**, 113). — Krystalle. F: 15—16°; Kp_{18}: 85° (M., G.). — $C_6H_4ONCl + HCl$. Sublimiert in Nadeln (L.). F: 155,5—156,5° (SPÄ., SPI.). Fast unlöslich in absol. Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther (L.). Löst sich in Wasser unter Bildung von salzsaurer Nicotinsäure (SPÄ., SPI.).

Nicotinsäure-amid $C_6H_6ON_2 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Nicotinsäure-methylester in methylalkoholischer Lösung beim Einleiten von Ammoniak (ENGLER, *B.* **27**, 1787). Aus Nicotinsäure-äthylester beim Stehenlassen mit 30°/₀igem wäßrigem Ammoniak (CAMPS, *Ar.* **240**, 354) oder beim Erhitzen mit bei —10° gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (POLLAK, *M.* **16**, 53). — Nadeln (aus Benzol). F: 121° (unkorr.) (P.), 122° (C.). — Wird durch Destillation mit Phosphorpentoxyd bei ca. 25 mm Druck (C.) oder durch Erhitzen mit Thionylchlorid auf 100° (H. MEYER, *M.* **23**, 900) in Nicotinsäure-nitril übergeführt. Durch Einw. von Brom + Kalilauge wurden erhalten: 3-Amino-pyridin (Syst. No. 3393), eine Verbindung $C_6H_6ON_2$(?) vom Schmelzpunkt 129—131° (s. u.) (P.) und ein x.x-Dibrom-3-amino-pyridin (Syst. No. 3393) (C.). — Chloroaurat. F: 205° (M., *M.* **23**, 906).

Verbindung $C_6H_6ON_2$(?). *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 1 Mol Nicotinsäure-amid mit 1 Mol Brom und 2 Mol Kalilauge (POLLAK, *M.* **16**, 59; vgl. CAMPS, *Ar.* **240**, 355). — Blättchen (aus Benzol). F: 129—131° (unkorr.); löslich in Wasser und Alkohol; leichter löslich in heißem Äther und in heißem Benzol als Nicotinsäure-amid; wird durch Kalilauge nur schwierig angegriffen und in Nicotinsäure umgewandelt (P.).

Nicotinsäure-methylamid $C_7H_8ON_2 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Stehenlassen von Nicotinsäure-äthylester mit 33°/₀iger Methylamin-Lösung (PICTET, SUSSDORFF, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **5**, 118; *C.* **1898** I, 677). — Nadeln (aus Benzol oder aus Chloroform + Ligroin). F: 104—105°.

Nicotinsäure-isoamylamid $C_{11}H_{16}ON_2 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Stehenlassen von Nicotinsäure-äthylester mit Isoamylamin in wäßr. Lösung (P., S., *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **5**, 122; *C.* **1898** I, 677). — Dicke Flüssigkeit. Kp_8: 191—193°. Löslich in Äther. Leicht verseifbar.

Nicotinsäure-allylamid $C_9H_{10}ON_2 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Nicotinsäure-äthylester und Allylamin (P., S., *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **5**, 122; *C.* **1898** I, 677). — Nicht rein erhalten.

Nicotinsäure-methylallylamid $C_{10}H_{12}ON_2 = NC_5H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Einw. von Allyljodid auf die Kaliumverbindung von Nicotinsäure-methylamid [hergestellt aus Nicotinsäure-methylamid und Kalium in Benzol] (P., S., *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **5**, 127; *C.* **1898** I, 678). — Dicke Flüssigkeit.

Nicotinsäure-anilid $C_{12}H_{10}ON_2 = NC_5H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Nicotinsäure mit Anilin auf 150° oder besser durch Behandeln von Nicotinsäure mit Phosphorpentachlorid im Wasserbad, Verjagen des Phosphoroxychlorids und Versetzen des entstandenen Nicotinsäure-chlorids mit Anilin (P., S., *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **5**, 124; *C.* **1898** I, 677). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser); wasserfreie Nadeln (aus Ligroin + Benzol oder Ligroin + Chloroform). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 85°, die wasserfreie bei 132°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin.

Nicotinsäure-p-toluidid $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (P., S., *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **5**, 125; *C.* **1898** I, 678). — Wasserfreie Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 150°.

Nicotinsäure-nitril, 3-Cyan-pyridin, β-Pyridylcyanid $C_6H_4N_2 = NC_5H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Nicotinsäure-amid mit Thionylchlorid auf 100° (H. Meyer, *M.* **23**, 901). Bei der Destillation von Nicotinsäure-amid mit Phosphorpentoxyd unter ca. 25 mm Druck (Camps, *Ar.* **240**, 368). Man destilliert das Natriumsalz der Pyridin-sulfonsäure-(3) mit Kaliumcyanid (O. Fischer, *B.* **15**, 63). — Nadeln (aus ätherhaltigem Petroläther). F: 48—49° (F.), 49—50° (C.), 50° (M.). Kp: 240—245° (M.). Verflüchtigt sich schon bei Zimmertemperatur (F.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin (F.). — Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 110—120° in Nicotinsäure übergeführt (F.). — $C_6H_4N_2 + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 196—198°; leicht löslich (M.). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (F.), leicht in Salzsäure (M.).

Nicotinsäure-amidoxim, Nicotenylamidoxim $C_6H_7ON_3 = NC_5H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $NC_5H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Nicotinsäure-nitril mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in konzentrierter wäßriger Lösung unter Druck auf 70° (Michaelis, *B.* **24**, 3439). — Krystalle (aus Chloroform). F: 128°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung, mit Fehlingscher Lösung einen schmutzig braungrünen Niederschlag. — Gibt beim Erhitzen mit Bernsteinsäure-anhydrid auf 100° 3-β-Pyridyl-1.2.4-oxdiazol-[β-propionsäure]-(5) $NC_5H_4 \cdot C{<}^{N \cdot O}_{N}{\geq}C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 4674). Beim Erwärmen mit Phenylsenföl entsteht 5-Phenylimino-3-β-pyridyl-1.2.4-thiodiazol-dihydrid $NC_5H_4 \cdot C{<}^{N \cdot S}_{NH}{>}C:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4673). — $C_6H_7ON_3 + 2HCl$. Zerfließliche Nadeln. F: 171°. Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_7ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol.

Nicotinsäure-[ω-phenyl-ureid]-oxim $C_{13}H_{12}O_2N_4 = NC_5H_4 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5):N \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Nicotinsäure-amidoxim und Phenylisocyanat (M., *B.* **24**, 3444). — Nadeln (aus Chloroform). F: 167°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Nicotinsäure-amidoximbenzyläther, O-Benzyl-nicotenylamidoxim $C_{13}H_{13}ON_3 = NC_5H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $NC_5H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Nicotinsäure-amidoxim mit Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (M., *B.* **24**, 3446). — Nadeln (aus Ligroin). F: 80°. Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Nicotinsäure-amidoximacetat, O-Acetyl-nicotenylamidoxim $C_8H_9O_2N_3 = NC_5H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $NC_5H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Nicotinsäure-amidoxim und Essigsäureanhydrid (M., *B.* **24**, 3441). — Krystalle (aus Chloroform). F: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, etwas schwerer in Wasser, Äther und Ligroin. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Wasser 5-Methyl-3-β-pyridyl-1.2.4-oxdiazol $NC_5H_4 \cdot C{<}^{N \cdot O}_{N}{\geq}C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4671).

Nicotinsäure-amidoximbenzoat, O-Benzoyl-nicotenylamidoxim $C_{13}H_{11}O_2N_3 = NC_5H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $NC_5H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die Lösung von Nicotinsäure-amidoxim in Natronlauge (M., *B.* **24**, 3442). — Blättchen (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Wasser 5-Phenyl-3-β-pyridyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4671).

Nicotinsäureamidoxim-O-carbonsäure-äthylester, O-Carbäthoxy-nicotenylamidoxim $C_9H_{11}O_3N_3 = NC_5H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $NC_5H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol Chlorameisensäureäthylester in die absolut-ätherische Lösung von 3 Mol Nicotinsäure-amidoxim (M., *B.* **24**, 3444). — Krystallmasse (aus Benzol + Ligroin). F: 136°. Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Nicotinsäure-hydrazid $C_6H_7ON_3 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Nicotinsäure-äthylester mit Hydrazinhydrat (Curtius, Mohr, *B.* **31**, 2493). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder viel Benzol). F: 158—159°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol. — $C_6H_7ON_3 + 2HCl$. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure + Äther). F: 227°.

Nicotinsäure-benzalhydrazid $C_{13}H_{11}ON_3 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd auf die wäßr. Lösung von Nicotinsäure-hydrazid (C., M., *B.* **31**, 2493). — Krystalle (aus Benzol). F: 149—152°.

Nicotinsäure-azid $C_6H_4ON_4 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die wäßr. Lösung von salzsaurem Nicotinsäure-hydrazid (C., M., *B.* **31**, 2493). — Krystallmasse von stechendem Geruch. F: 47—48° (Gasentwicklung). Verbrennt beim Anzünden mit helleuchtender Flamme ohne Knall. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser N.N'-Di-β-pyridyl-harnstoff (Syst. No. 3393). Beim Kochen der äther. Lösung mit absol. Alkohol entsteht β-Pyridyl-urethan (Syst. No. 3393).

Nicotinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Nicotinsäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trigonellins $C_7H_9O_3N = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot CO_2H$. *Bildung der Salze bezw. des Anhydrids (Trigonellins).* Die Salze entstehen beim Erhitzen von Nicotinsäure mit Methyljodid auf 150° (Turnau, *M.* **26**, 551; vgl. H. Meyer, *M.* **21**, 927 Anm.) oder mit überschüssiger Soda-Lösung und Methyljodid (M., *M.* **24**, 196, 200); beim Erhitzen von Chinolinsäure mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° (Kirpal, *M.* **22**, 365); beim Behandeln von Trigonellin mit Säuren (Jahns, *B.* **18**, 2521; Hantzsch, *B.* **19**, 33). Das freie Trigonellin erhält man beim Behandeln des jodwasserstoffsauren Salzes in wäßr. Lösung mit Silberoxyd (M., *M.* **21**, 927 Anm.; **24**, 200; K., *M.* **22**, 366); durch Behandeln von Nicotinsäure-methylester-chlormethylat (Hantzsch, *B.* **19**, 32) oder Nicotinsäure-methylamid-jodmethylat (Pictet, Sussdorff, *C.* **1898** I, 677) mit Silberoxyd in Wasser und Eindampfen der Lösung; bei der Oxydation der durch Einw. von Silberoxyd auf Nicotin-isojodmethylat (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3470) erhaltenen Hydroxymethylat-Lösung mit Kaliumpermanganat (Pi., Genequand, *B.* **30**, 2122).

Anhydrid, Nicotinsäure-methylbetain, Trigonellin $C_7H_7O_2N = CH_3 \cdot \overset{+}{N}C_5H_4 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. *V.* In den Früchten von Avena sativa (Hafer) (in sehr geringer Menge) (Schulze, Frankfurt, Winterstein, *L. V. St.* **46**, 48). In den Samen von Cannabis sativa (Hanf) (Sch., Fr., *B.* **27**, 769). In den Samen von Trigonella foenum graecum (Jahns, *B.* **18**, 2521; **20**, 2840; *Ar.* **225**, 986). In den Samen (Sch., *H.* **15**, 152; Sch., Fr., *B.* **27**, 769) und Schoten (Sch., *H.* **60**, 167) von Pisum sativum. In den Fruchthülsen von Phaseolus vulgaris (Pfenninger, *C.* **1909** II, 636). In den Samen (Thoms, *B.* **31**, 276) und der Wurzelrinde (Karsten, *C.* **1902** II, 1514) von Strophantus hispidus. In den Samen von Strophantus Kombe (Th., *B.* **31**, 404). In den Knollen von Stachys Sieboldii (St. tuberifera) (v. Planta, Sch., *B.* **26**, 939; *Ar.* **231**, 307, 313; vgl. Sch., Trier, *H.* **67** [1910], 65). In den Knollen von Solanum tuberosum (Kartoffel) (Sch., *L. V. St.* **59**, 340). Im Samen von Coffea arabica und Coffea liberica (Polstorff, Görte, *C.* **1909** II, 2014; vgl. Paladino, *G.* **25** I, 105; Graf, *C.* **1904** II, 837; Gorter, *A.* **372** [1910], 242). Zum Vorkommen von Trigonellin im Harn vgl. Kutscher, Lohmann, *H.* **49**, 85; Linneweh, Reinwein, *H.* **207** [1932], 51. — Isolierung aus Pflanzensäften und Trennung von anderen organischen Basen: Sch., *L. V. St.* **59**, 344; *H.* **60**, 155. — Prismen mit 1 H_2O (aus 96%igem Alkohol) (J., *B.* **18**, 2521; *Ar.* **225**, 989). Verliert das Krystallwasser bei 100° (J., *B.* **18**, 2521; *Ar.* **225**, 990; Hantzsch, *B.* **19**, 33). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 130°, die wasserfreie Verbindung färbt sich bei ca. 200° dunkel und schmilzt bei 218° unter Zersetzung (H., *B.* **19**, 33). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (J., *B.* **18**, 2521; *Ar.* **225**, 989). Die Lösungen reagieren neutral; verbindet sich mit Säuren (J., *B.* **18**, 2521; *Ar.* **225**, 990; H.). Bleibt beim Kochen mit konz. Schwefelsäure unverändert (H.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure Arecaidin (S. 15) (H. Meyer, *M.* **21**, 927 Anm.). Wird durch Destillation im Chlorwasserstoffstrom (H.) oder Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 250—270° (J., *B.* **20**, 2842; *Ar.* **225**, 993; Thoms, *B.* **31**, 276) unter Bildung von Nicotinsäure und Methylchlorid zersetzt. Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser entweicht Methylamin (H.; J., *B.* **20**, 2841; *Ar.* **225**, 992). — Trigonellin wird in wäßr. Lösung durch Spuren Eisenchlorid rötlich gefärbt; wird aus saurer Lösung durch Kaliumquecksilberjodid gefällt, nicht aber aus neutraler; in wäßr. Lösung erzeugt Kaliumwismutjodid und verd. Schwefelsäure einen krystallinischen, roten Niederschlag, Phosphormolybdänsäure eine reichliche Fällung (J., *B.* **18**, 2521; *Ar.* **225**, 990). Wird in 5%iger Schwefelsäure durch Phosphorwolframsäure fast quantitativ gefällt; das salzsaure Salz gibt in alkoh. Lösung mit Quecksilberchlorid ein krystallinisches, in kaltem Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliches Doppelsalz (Trennung von Cholin) (Sch., *L. V. St.* **59**, 344, 345; *H.* **60**, 159, 174). — Verhalten im Organismus: Kohlrausch, *C.* **1909** II, 465.

Salze $C_7H_7O_2N \cdot Ac$ bezw. $C_7H_7O_2N + HAc$. — $C_7H_7O_2N + HCl$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 245—250° (Zers.) (TURNAU, *M.* **26**, 552). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (JAHNS, *B.* **18**, 2521; *Ar.* **225**, 991). 1 g löst sich bei Zimmertemperatur in 344 cm^3 wasserfreien Alkohol (SCHULZE, *H.* **60**, 174). Unlöslich in Äther und Benzol (T.). — $C_7H_7O_2N + HI$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schwärzt sich bei 180°, schmilzt bei ca. 220°; bräunt sich bald am Licht (T.). — $4C_7H_7O_2N + 3HCl + 3AuCl_3$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 186° (J., *B.* **18**, 2522; **20**, 2841; *Ar.* **225**, 992). — $C_7H_7O_2N + HCl + AuCl_3$. Vierseitige Blättchen oder flache Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 198°; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (J.). — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser); sehr schwer löslich in Alkohol (J.; vgl. HANTZSCH, *B.* **19**, 33). — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (H., *B.* **19**, 33). — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$ (SCHULZE, FRANKFURT, *B.* **27**, 770).

Coffearin. Die unter diesem Namen von PALADINO, *G.* **25** I, 105 beschriebene, aus den Kaffeebohnen isolierte Verbindung ist nach GORTER, *A.* **372** [1910], 242 identisch mit Trigonellin.

Gynesin. Die unter diesem Namen von KUTSCHER, LOHMANN, *H.* **49**, 85 beschriebene, aus Frauenharn isolierte Verbindung ist nach LINNEWEH, REINWEIN, *H.* **207** [1932], 51 wahrscheinlich identisch mit Trigonellin.

Nicotinsäure-methylester-hydroxymethylat $C_8H_{11}O_3N = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von nicotinsaurem Kalium mit Methyljodid auf 150°; zur Überführung in das Chlorid schüttelt man die wäßr. Lösung des Jodids mit Silberchlorid (HANTZSCH, *B.* **19**, 31). — Bei der Reduktion des Chlorids mit Zinn + Salzsäure entstehen Arecaidin (S. 15) und Dihydroarecaidin (S. 9) (JAHNS, *Ar.* **229**, 691). Durch Behandeln des Chlorids mit Silberoxyd in Wasser und Eindampfen der Lösung erhält man Trigonellin (H.). — $2C_8H_{10}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystallisiert zuweilen auch mit 1 H_2O (H.).

Nicotinsäure-methylamid-hydroxymethylat $C_8H_{12}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Nicotinsäure-methylamid mit Methyljodid in Methylalkohol (PICTET, SUSSDORFF, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **5**, 119; *C.* **1898** I, 677). — Durch Behandeln des Jodids mit Silberoxyd in Wasser und Eindampfen der Lösung erhält man Trigonellin. — Jodid $C_8H_{11}ON_2 \cdot I$. Hellgelbe Nadeln. F: 174°. Leicht löslich in Wasser. — Nitrat $C_8H_{11}ON_2 \cdot O \cdot NO_2$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 155—156°.

Nicotinsäure-hydroxyäthylat, Ammoniumbase des Nicotinsäure-äthylbetains $C_8H_{11}O_3N = (HO)(C_2H_5)NC_5H_4 \cdot CO_2H$. — $2C_8H_{10}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Wird aus der Lösung von Nicotinsäure-äthylbetain (s. u.) in verd. Salzsäure durch Platinchlorid ausgeschieden (POLLAK, *M.* **16**, 52). — Hellgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 205° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser.

Anhydrid, Nicotinsäure-äthylbetain $C_8H_9O_2N = C_2H_5 \cdot \overset{+}{N}C_5H_4 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Beim Behandeln von Nicotinsäure-äthylester-chlor- oder jodäthylat mit Silberoxyd in Wasser (POLLAK, *M.* **16**, 51). — Hygroskopische Tafeln. F: 84—86°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und den üblichen Lösungsmitteln.

Nicotinsäure-äthylester-hydroxyäthylat $C_{10}H_{15}O_3N = (HO)(C_2H_5)NC_5H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Nicotinsäure-äthylester mit Äthyljodid; durch Behandeln mit Silberchlorid in Wasser wird es in das Chlorid übergeführt (POLLAK, *M.* **16**, 49). — $C_{10}H_{14}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 59°. — $2C_{10}H_{14}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 176° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser.

5-Chlor-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Chlor-nicotinsäure $C_6H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5.6-Dichlor-nicotinsäure mit Kaliumjodid, rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (v. PECHMANN, MILLS, *B.* **37**, 3834). — Nadeln (aus Wasser). F: 170—171°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, schwer in Äther und Chloroform, sehr schwer in Benzol. — Beim Erhitzen des Silbersalzes im Wasserstoffstrom entsteht 3-Chlor-pyridin.

6-Chlor-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Chlor-nicotinsäure $C_6H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 6-Oxy-nicotinsäure (Syst. No. 3331) mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid auf 120—130° und trägt das Reaktionsprodukt in Eiswasser ein (v. PECHMANN, WELSH, *B.* **17**, 2392). — Blättchen (aus Wasser). F: 199° (Zers.); sublimierbar; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol; leicht löslich in konz. Salzsäure (v. P., W.). — Wird durch Einw. von Zinn + Salzsäure in Nicotinsäure übergeführt

(v. P., W.). Gibt mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 170° 6-Amino-nicotinsäure (Syst. No. 3434) (MARCKWALD, *B.* 27, 1319). Liefert beim Erhitzen mit 50%iger wäßriger Hydrazinhydrat-Lösung auf 120—125° 6-Hydrazino-nicotinsäure-hydrazid (Syst. No. 3447) und in kleinerer Menge 6-Hydrazino-nicotinsäure (M., RUDZIK, *B.* 36, 1111). Geht beim Kochen mit alkoh. Natronlauge in 6-Äthoxy-nicotinsäure (Syst. No. 3331) über (REISSERT, *B.* 28, 122). Beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 170—180° entstehen 4-Oxo-2.3-benzo-1.4-dihydro-1.8-naphthyridin-carbonsäure-(6) nebenstehender Formel (Syst. No. 3696) bezw. deren 2-Carboxy-anilid (REI., *B.* 28, 123; vgl. RÄTH, *A.* 486 [1931], 284).

Methylester $C_7H_6O_2NCl = NC_5H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf 6-Oxy-nicotinsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methylalkohol (REISSERT, *B.* 28, 121). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 86—89° unter Sublimation. Mit Wasserdampf flüchtig. Äußerst leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Amid $C_6H_5ON_2Cl = NC_5H_3Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 6-Oxy-nicotinsäure mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid, zuletzt auf 120°, destilliert das Phosphoroxychlorid im Vakuum ab und leitet in die kalte Lösung des so erhaltenen 6-Chlor-nicotinsäure-chlorids in Benzol Ammoniak ein (MILLS, WIDDOWS, *Soc.* 93, 1379). — Nadeln (aus Wasser). F: 210—211°. — Gibt bei der Einw. von Brom + Kalilauge 6-Chlor-3-amino-pyridin (Syst. No. 3393).

2.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dichlor-nicotinsäure $C_6H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3349) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid im Rohr auf 250—260° und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] 58, 425). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 144°. — $Ba(C_6H_2O_2NCl_2)_2$. Leicht löslich.

5.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(3), 5.6-Dichlor-nicotinsäure $C_6H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 5-Chlor-6-oxy-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3331) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid bei 100—120° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser, zuletzt mit Soda-Lösung (v. PECHMANN, MILLS, *B.* 37, 3833). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 162—163° und zersetzt sich bei 170° unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Benzol und Eisessig.

x.x-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(3), x.x-Dichlor-nicotinsäure $C_6H_3O_2NCl_2 = NC_5H_2Cl_2\cdot CO_2H$ (vielleicht identisch mit 2.6-Dichlor-nicotinsäure?; vgl. GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] 58, 426). *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Nicotinsäure mit 5 Mol Phosphorpentachlorid im Rohr auf 250—270° erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert und das überdestillierte Öl mit 80%iger Schwefelsäure erhitzt (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] 34, 259, 262). — Nadeln (aus Wasser). F: 138° (S.). — Calcium- und Bariumsalz sind in Wasser leicht löslich (S.).

Äthylester $C_8H_7O_2NCl_2 = NC_5H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus x.x-Dichlor-nicotinsäure und alkoh. Salzsäure (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] 34, 262). — Nadeln. Schmilzt bei 50° zu einer anisartig riechenden Flüssigkeit. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin.

5-Brom-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Brom-nicotinsäure $C_6H_4O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 50, 239. — *B.* Beim Kochen von 3.Bz.Bz-Tribrom-6-methoxy-chinolin (Bd. XXI, S. 90) mit konz. Salpetersäure (SRPEK, *M.* 10, 710). Beim Schmelzen von 5-Brom-chinolinsäure (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* 19, 2768). — Platten oder Säulen mit 2 H_2O (aus Wasser); verliert das Wasser beim Erhitzen auf 100° (CLAUS, PYCHLAU, *J. pr.* [2] 47, 414). F (der wasserfreien Verbindung): 182° (S.), 183°, sublimiert ohne Zersetzung (CL., P.). Löslich in 70 Tln. siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (S.). — $NH_4C_6H_3O_2NBr$. Mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Wasser (CL., P.). — $NaC_6H_3O_2NBr + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (CL., P.). — $KC_6H_3O_2NBr + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (CL., P.). — $AgC_6H_3O_2NBr$. Krystallinischer Niederschlag (CL., P.). Schwer löslich in Wasser (S.). — $Ca(C_6H_3O_2NBr)_2 + 2H_2O$ (CL., P.). Säulen und Prismen. 1 Tl. (des wasserfreien Salzes) löst sich in 50 Tln. heißem Wasser (S.). — $Ba(C_6H_3O_2NBr)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (CL., P.). — $Co(C_6H_3O_2NBr)_2 + H_2O$. Rote Plättchen und Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser

(CL., P.). — $Ni(C_6H_3O_2NBr)_2+2H_2O$. Hellgrüne Oktaeder. Leicht löslich in Wasser (CL., P.). — $C_6H_4O_2NBr+HBr$. Nadeln (aus Wasser). F: 243°; sublimierbar; schwer löslich in kaltem Wasser (CL., P.).

3. ***Pyridin-carbonsäure-(4), Pyridin-γ-carbonsäure, Isonicotinsäure*** $C_6H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LADENBURG, *B.* 18, 2968.

CO_2H (Pyridinring mit Stellungsziffern 1 (N) bis 6)

B. Bei der Oxydation von γ-Picolin (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2698; SKRAUP, *M.* 17, 369) oder 4-Äthyl-pyridin (LADENBURG, *A.* 247, 19; *B.* 25, 2772; 32, 46) mit Kaliumpermanganat-Lösung. Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-isonicotinsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 170—180° (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2696). Aus Pyridin-dicarbonsäure-(2.4) (Lutidinsäure) beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 245° (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 28) oder durch Sublimation oberhalb 200° (BÖTTINGER, *B.* 14, 68). Aus Pyridin-dicarbonsäure-(3.4) (Cinchomeronsäure) bei der Destillation (HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* 13, 64; *A.* 204, 113), beim Erhitzen mit 10% Essigsäureanhydrid enthaltendem Eisessig im Rohr auf 215° (TERNÁJGÓ, *M.* 21, 446) oder mit Chinolin (R. MAYER, *M.* 13, 351). Durch Destillation des Silbersalzes des Pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-methylesters-(4) im Wasserstoffstrom und Verseifung des entstandenen Isonicotinsäure-methylesters mit Kalilauge (TE., *M.* 21, 450, 452). Beim Erhitzen von Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) (SK., *B.* 12, 2332; *M.* 1, 184). Bei der thermischen Zersetzung von Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.5) (Berberonsäure) oder ihres Monokaliumsalzes (FÜRTH, *M.* 2, 422, 428). Bei der Sublimation von entwässerter Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6) (VOIGT, *A.* 228, 49). Bei der Oxydation von γ.γ-Dipyridyl (Syst. No. 3485) oder von Isonicotin (Syst. No. 3470) in verd. Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat (WEI., RUSSO, *M.* 3, 864, 874).

Darst. Man erhitzt kleine Mengen Cinchomeronsäure vorsichtig bis zum Nachlassen der Kohlendioxyd-Entwicklung, destilliert dann rasch über und krystallisiert das übergegangene Gemisch von Isonicotinsäure und Nicotinsäure aus viel heißem Wasser um; die schwerer lösliche Isonicotinsäure krystallisiert zuerst aus (CAMPS, *Ar.* 240, 359). Darstellung durch Oxydation des γ-Picolin enthaltenden, bei 135—142° siedenden Gemisches der Pyridinbasen aus Steinkohlenteer: PINNER, *B.* 33, 1226; durch Behandeln der bei 150—170° siedenden Fraktion des Knochenteeröls mit Kaliumpermanganat: WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 2, 41, 46.

Nadeln (aus Wasser). F (im zugeschmolzenen Rohr): 317° (SKRAUP, *M.* 17, 369), 315° (CAMPS, *Ar.* 240, 359). Sublimiert beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, ohne vorher zu schmelzen, in Täfelchen (SK., *B.* 12, 2333) bei ca. 315° (KOENIGS, HAPPE, *B.* 36, 2912). Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 28), schwer löslich in Äther und Benzol (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* 207, 222). Elektrolytsche Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1\times10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 387). — Bei der Sublimation von Isonicotinsäure erfolgt teilweise Zersetzung in Pyridin und Kohlendioxyd (LADENBURG, *B.* 32, 46). Bei Reduktion mit Natrium in heißem Amylalkohol erhält man Hexahydroisonicotinsäure (LA., *B.* 25, 2772). Bei der Einw. von Natriumamalgam entsteht unter Ammoniak-Entwicklung [β-Oxy-äthyl]-bernsteinsäure (Bd. III, S. 452) (WEIDEL, *M.* 11, 517). Die Destillation des Calciumsalzes mit Kaliumhydroxyd führt zu Pyridin (W., HE., *M.* 1, 34). Bei kurzem gelindem Kochen von Isonicotinsäure mit Thionylchlorid entsteht das salzsaure Salz des Isonicotinsäure-chlorids (SPÄTH, SPITZER, *B.* 59 [1926], 1479, 1484), bei mehrtägigem Kochen das freie Isonicotinsäurechlorid (H. MEYER, GRAF, *B.* 61 [1928], 2206; vgl. M., *M.* 22, 114). — Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 150° (TURNAU, *M.* 26, 553) oder mit Methyljodid und überschüssiger Natriumcarbonat-Lösung (H. MEYER, *M.* 24, 199, 200; vgl. T., *M.* 26, 554) erhält man jodwasserstoffsaures Isonicotinsäure-methylbetain $2C_7H_7O_2N + HI$ (S. 47). Geschwindigkeit der Veresterung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, *M.* 28, 731. — Die heiße konzentrierte Lösung der Isonicotinsäure gibt mit Kupferacetat einen grünen krystallinischen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag (W., HE., *M.* 1, 29); beim Fällen einer neutralisierten Lösung der Säure mit Kupferacetat entsteht ein himmelblauer Niederschlag (SK., *M.* 17, 369).

$NH_4C_6H_4O_2N$. Nadeln (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 29). — $Cu(C_6H_4O_2N)_2+4H_2O$. Blaugrüne, sechsseitige Blättchen (BÖTTINGER, *B.* 17, 94). — $Ca(C_6H_4O_2N)_2+4H_2O$. Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser; verliert das Krystallwasser erst bei 170° (W., HE.). — $C_6H_5O_2N+HCl$ (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* 207, 222). Säulen. Triklin pinakoidal (BŘEZINA, *M.* 1, 31; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 687). — $C_6H_5O_2N+HI$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol-Äther). Bräunt sich gegen 180°, zersetzt sich über 200° (TURNAU, *M.* 29, 851). — Chloroaurat. F: 219° (H. MEYER, *M.* 23, 906). — $2C_6H_5O_2N+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Hellorangegelbe

Krystalle. Monoklin prismatisch (BŘEZINA, *M.* 1, 33, 42; FEUSSNER, *A.* 207, 233; LANG, *M.* 21, 453; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 687). D_{19}^{19}: 2,1568; ziemlich schwer löslich in Wasser (W., HE.).

Isonicotinsäure-methylester $C_7H_7O_2N = NC_5H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. bei Isonicotinsäure. — Flüssigkeit von krauseminzähnlichem Geruch. F: ca. 8,5°; Kp_{21}: 104° (unkorr.); Kp: 207—209° (geringe Zersetzung); löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (TERNÁJGÓ, *M.* 21, 451). — Liefert beim Erhitzen auf 160° Isonicotinsäure-methylbetain (KIRPAL, *M.* 24, 525). Gibt mit methylalkoholischem Ammoniak bei 140—150° Isonicotinsäure-amid (T.). — $C_7H_7O_2N + HCl$. Tafeln und Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 257° (T.). — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Methylalkohol). F: 174—175° (T.).

Isonicotinsäure-äthylester $C_8H_9O_2N = NC_5H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Isonicotinsäure mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (CAMPS, *Ar.* 240, 360). — Flüssigkeit von eigentümlichem, esterartigem Geruch, die in einer Kältemischung zu Nadeln erstarrt (C.). Kp: 219—220°; Kp_{15}: 110° (PINNER, *B.* 34, 4248); Kp: 218° (C.). D^{15}: 1,0091; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (P.). — Wird durch konz. Ammoniak in Isonicotinsäure übergeführt (C.). Durch Einw. von Äthyljodid, Behandlung des entstandenen Jodäthylats mit Silberoxyd in Wasser und Eindampfen der Lösung erhält man Isonicotinsäure-äthylbetain (C.). Bei der Einw. von Essigester in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht γ-Pyridoylessigsäure-äthylester (Syst. No. 3366) (P.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Nadeln. F: 165°; wird durch Wasser leicht zersetzt (P.). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. Schwer löslich (P.).

Isonicotinsäure-chlorid $C_6H_4ONCl = NC_5H_4 \cdot COCl$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei kurzem gelindem Kochen von Isonicotinsäure mit Thionylchlorid (SPÄTH, SPITZER, *B.* 59 [1926], 1479, 1484). Das freie Chlorid erhält man bei mehrtägigem Kochen von Isonicotinsäure mit Thionylchlorid (H. MEYER, GRAF, *B.* 61 [1928], 2206; vgl. M., *M.* 22, 114). — Krystalle. F: 15—16° (M., G.). — $C_6H_4ONCl + HCl$. Krystalle. F: 164—165° (SPÄ., SPI.).

Isonicotinsäure-amid $C_6H_6ON_2 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Isonicotinsäure-methylester oder -äthylester und wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak (TERNÁJGÓ, *M.* 21, 459; CAMPS, *Ar.* 240, 361). — Wasserfreie Blättchen (aus Benzol + Alkohol) (T.), wasserfreie Prismen (aus Alkohol), wasserhaltige Nadeln (aus Wasser) (C.). Schmilzt wasserhaltig bei 117—120° unter Aufschäumen (C.), wasserfrei bei 155° (C.), 155,5—156° (T.). — Liefert bei der Einw. von Brom + Kalilauge 4-Amino-pyridin (Syst. No. 3393) und geringe Mengen von 3.5-Dibrom-4-amino-pyridin (Syst. No. 3393) (C.; vgl. DOHRN, DIEDRICH, *A.* 494 [1932], 301; DEN HERZOG, WIBAUT, *R.* 51 [1932], 944, 948). Beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf 100° (H. MEYER, *M.* 23, 903) oder Destillieren mit Phosphorpentoxyd unter 25 mm Druck (CAMPS, *Ar.* 240, 368) entsteht Isonicotinsäure-nitril. — Chloroaurat. F: 185° (M.).

Isonicotinsäure-nitril, 4-Cyan-pyridin, γ-Pyridylcyanid $C_6H_4N_2 = NC_5H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Isonicotinsäure-amid mit Thionylchlorid auf 100° (H. MEYER, *M.* 23, 903). Beim Destillieren von Isonicotinsäure-amid mit Phosphorpentoxyd unter 25 mm Druck (CAMPS, *Ar.* 240, 368). — Nadeln (aus ätherhaltigem Ligroin) von nicht unangenehmem, an Pyridin erinnerndem Geruch (C.). F: 79° (C.), 83° (M.). Unzersetzt flüchtig (M.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwieriger in Ligroin (C.). Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110—120° (M.) oder Kochen mit Natronlauge (C.) zu Isonicotinsäure verseift. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 199° (Zers.) (C.). — $C_6H_4N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 185° (C.), 208—210° (M.). Schwer löslich in heißem Wasser (C.), leicht in heißer verd. Salzsäure (M.). — $C_6H_4N_2 + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser) (C.). — Chloroplatinat. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 293° (Zers.) (C.), 300° (Zers.) (M.).

Isonicotinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Isonicotinsäure-methylbetains $C_7H_9O_3N = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot CO_2H$.

Bildung der Salze bezw. des Anhydrids (Isonicotinsäure-methylbetains). Die Salze entstehen beim Erhitzen von Isonicotinsäure mit Methyljodid auf 150° (TURNAU, *M.* 26, 553), mit Methyljodid in überschüssiger wäßriger Soda-Lösung (H. MEYER, *M.* 24, 199, 200; vgl. TU., *M.* 26, 554) sowie beim Eindampfen des Methylbetains mit Halogenwasserstoffsäuren (M., *M.* 24, 201; TU., *M.* 26, 554). Das freie Methylbetain erhält man beim Behandeln des jodwasserstoffsauren Salzes mit Silberoxyd in Wasser (M., *M.* 24, 201), beim Erhitzen von Isonicotinsäure-methylester auf 160° (KIRPAL, *M.* 24, 525), bei der Einw. von Silberoxyd

in Wasser auf Isonicotinsäure-methylester-halogenmethylat (TERNÁJGÓ, *M.* **21**, 456) und beim Kochen von Pyropapaverinsäure-methylbetain (Syst. No. 3372) mit Barytwasser (GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, *M.* **24**, 703).

Anhydrid, Isonicotinsäure-methylbetain $C_7H_7O_2N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5H_4\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. Nadeln mit $1H_2O$; verliert das Krystallwasser bei 105°; F: 264°; sehr leicht löslich in Wasser (TERNÁJGÓ, *M.* **21**, 457).

Salze $C_7H_8O_2N\cdot Ac$ bezw. $C_7H_7O_2N + HAc$. Salzsaures Salz. Nadeln. F: 265° (Zers.); leicht löslich in heißem Wasser (H. MEYER, *M.* **24**, 201). — $2C_7H_7O_2N + HI$. Gelbe Nadeln oder Prismen und Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 245° und 250°; leicht löslich in Wasser, schwer in säurehaltigem Wasser, in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Eisessig (TE., *M.* **26**, 553). — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangerote Nadeln und Tafeln (aus Wasser) (TE., *M.* **21**, 458). Triklin pinakoidal (LANG, *M.* **21**, 458; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 689).

Isonicotinsäure-methylester-hydroxymethylat $C_8H_{11}O_3N = (HO)(CH_3)NC_5H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. — Jodid $C_8H_{10}O_2N\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf Isonicotinsäure-methylester (TERNÁJGÓ, *M.* **21**, 455). Scharlachrote Nadeln und Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei 179°, zersetzt sich vollständig bei 183—184° (unkorr.).

Isonicotinsäure-äthylbetain $C_8H_9O_2N = C_2H_5\cdot\overset{+}{N}C_5H_4\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf Isonicotinsäure-äthylester und Eindampfen des Reaktionsprodukts in wäßr. Lösung mit Silberoxyd (CAMPS, *Ar.* **240**, 361). — Nadeln. Bräunt sich bei 180° und schmilzt bei 241° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

2.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Dichlor-isonicotinsäure $C_6H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 2.6-Dioxy-isonicotinsäure (Citrazinsäure; Syst. No. 3349) mit ca. 3 Mol Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid im Rohr auf 250° (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* **17**, 2694), besser im Rohr auf 170°, oder bei anhaltendem Kochen am Rückflußkühler (SELL, DOOTSON, *Soc.* **71**, 1070, 1071); das Chlorid wird durch Wasser zersetzt. Man erhitzt 1 Tl. Citrazinsäure mit 3 Tln. Phosphoroxychlorid im Rohr auf 210° (BITTNER, *B.* **35**, 2933). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 210° (BE., H.). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu verkohlen (S., D., *Soc.* **71**, 1075). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (BE., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Äther, unlöslich in Salzsäure (BE., H.). — Gibt beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure 2.6-Dijod-isonicotinsäure (S., D., *Soc.* **77**, 238). Erhitzt man mit konz. Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 170—180°, so entsteht Isonicotinsäure (BE., H.); setzt man dem Gemisch etwas Phosphor zu, so erhält man γ-Picolin (BE., H.). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid 2.6-Dichlor-isonicotinsäure-chlorid; durch Behandeln mit überschüssigem Phosphorpentachlorid im Rohr bei 300° entsteht Pentachlorpyridin (S., D., *Soc.* **71**, 1076, 1082). Beim Eindampfen mit wäßr. Natronlauge erhält man 6-Chlor-2-oxy-isonicotinsäure (Syst. No. 3331), beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd auf 170° Citrazinsäure (S., D., *Soc.* **71**, 1075). Erhitzen mit konzentrierter alkoholischer Kaliumhydrosulfid-Lösung im Rohr auf 135° führt zu 2.6-Dimercapto-pyridin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3349) (BI., *B.* **35**, 2935). Durch Einw. von wäßr. Ammoniak im Rohr bei 200° entsteht 6-Chlor-2-amino-pyridin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3434) (S., D., *Soc.* **71**, 1075). Das Silbersalz liefert beim Erhitzen auf 100° im Kohlendioxyd-Strom 2.6-Dichlor-pyridin (Bd. XX, S. 231) (S., D., *Soc.* **77**, 239). 2.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(4) wird durch alkoh. Salzsäure leicht esterifiziert (S., D., *Soc.* **71**, 1072, 1077). Beim Kochen mit Anilin entstehen 2.6-Dianilino-pyridin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3434) und deren Anilid (BI.). — $AgC_6H_2O_2NCl_2$. Nadeln (aus heißem Wasser) (BE., H.).

Äthylester $C_8H_7O_2NCl_2 = NC_5H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen der alkoh. Lösung von 2.6-Dichlor-isonicotinsäure mit Chlorwasserstoff oder aus 2.6-Dichlor-isonicotinsäure-chlorid und absol. Alkohol (SELL, DOOTSON, *Soc.* **71**, 1077). — Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 65—66° (unkorr.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther und Aceton. — Wird durch Erhitzen mit 50—80%iger Schwefelsäure verseift.

Chlorid $C_6H_2ONCl_3 = NC_5H_2Cl_2\cdot COCl$. *B.* s. bei 2.6-Dichlor-isonicotinsäure. Entsteht auch bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2.6-Dichlor-isonicotinsäure (SELL, DOOTSON, *Soc.* **71**, 1076). — Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Kp_{25}: 156—157°. — Gibt mit Ammoniak das entsprechende Amid, mit Äthylalkohol den entsprechenden Äthylester.

Amid $C_6H_4ON_2Cl_2 = NC_5H_2Cl_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (SELL, DOOTSON, *Soc.* **71**, 1076). — Nadeln (aus Wasser). F: 200° (unkorr.). Verflüchtigt

sich, ohne zu verkohlen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in siedendem Wasser und in Äther, unlöslich in kaltem Wasser und in Chloroform. — Wird durch 80%ige Schwefelsäure verseift.

2.3.5-Trichlor-pyridin-carbonsäure-(4), 2.3.5-Trichlor-isonicotinsäure $C_6H_2O_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3.5-Trichlor-4-methyl-pyridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (SELL, DOOTSON, *Soc.* **83**, 400). — Krystalle. F: 188—189° (unkorr.). Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser.

CO_2H; Cl, Cl, Cl; N

Tetrachlorisonicotinsäure $C_6HO_2NCl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Citrazinsäure mit 5—6 Mol Phosphorpentachlorid im Rohr auf 170° und führt das entstandene Chlorid durch längeres Kochen mit Wasser oder durch Behandeln mit methylalkoholischem Ammoniak und Verseifung des so gewonnenen Amids mit 70%iger Schwefelsäure in Tetrachlorisonicotinsäure über (SELL, DOOTSON, *Soc.* **71**, 1071, 1078). — Würfel (aus Wasser oder Alkohol). F: 224—225° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Nitrobenzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180° oder bei der Destillation mit Glycerin unter Kohlendioxyd-Entwicklung 2.3.5.6-Tetrachlor-pyridin. Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr 3.5.6-Trichlor-2-amino-pyridin (Syst. No. 3393) und 3.5-Dichlor-2.6-diamino-pyridin (Syst. No. 3406). Wird durch alkoh. Salzsäure nicht esterifiziert. Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte mit Kupfersulfat-Lösung, so erhält man ein blaues Kupfersalz mit $8H_2O$, während sich oberhalb 60° ein farbloses Kupfersalz mit $2H_2O$ bildet. — $Cu(C_6O_2NCl_4)_2+8H_2O$. Blaue Tafeln.

CO_2H; Cl, Cl, Cl, Cl; N

Äthylester $C_8H_5O_2NCl_4 = NC_5Cl_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen des Chlorids (s. u.) mit Alkohol (S., D., *Soc.* **71**, 1080). — Nadeln. F: 66—67°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit 50%iger Schwefelsäure verseift.

Chlorid $C_6ONCl_5 = NC_5Cl_4\cdot COCl$. *B.* s. o. bei Tetrachlorisonicotinsäure (S., D., *Soc.* **71**, 1077). — Nadeln (aus Äther). Triklin pinakoidal (HUTCHINSON). F: 47—48° (unkorr.); mit Wasserdampf flüchtig; löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol; wird von kaltem Wasser kaum, von siedendem langsam zersetzt; gibt mit Alkohol langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen den Äthylester, mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak das Amid (S., D.).

Amid $C_6H_2ON_2Cl_4 = NC_5Cl_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des Chlorids mit wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak (S., D., *Soc.* **71**, 1079). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 235—236° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Benzol. — Wird durch Behandeln mit Natriumnitrit + Schwefelsäure oder Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure verseift.

2.6-Dijod-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Dijod-isonicotinsäure $C_6H_3O_2NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-isonicotinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (S., D., *Soc.* **77**, 238). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 195—196° (unkorr.). — Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Kupfersalz. Blaue Nadeln (aus Wasser). — Calciumsalz. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

CO_2H; I, I; N

2. Carbonsäuren $C_7H_7O_2N$.

1. ***γ-Pyridylessigsäure*** $C_7H_7O_2N$, Formel I.

I. $CH_2\cdot CO_2H$; N II. $CH_2\cdot CO_2H$; Cl, Cl, Cl; N

[2.3.5-Trichlor-pyridyl-(4)]-essigsäure $C_7H_4O_2NCl_3$, Formel II. *B.* Aus [2.3.5-Trichlor-pyridyl-(4)]-malonester (Syst. No. 3280) beim Kochen mit ca. 80%iger Schwefelsäure (SELL, DOOTSON, *Soc.* **83**, 399). — Tafeln (aus Wasser). F: 144° bis 145° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf ca. 160° unter 20—25 mm Druck 2.3.5-Trichlor-4-methyl-pyridin.

2. ***3-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2), 3-Methyl-picolinsäure, β-Picolin-α-carbonsäure*** $C_7H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Lacton der 3-Oxymethyl-picolinsäure (Syst. No. 4278) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° (ZINCKE, WINZHEIMER, *A.* **290**, 355). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $2C_7H_7O_2N+HCl+PtCl_4+2H_2O$ (?). Gelbe Prismen. F: 202°. —

CH_3; CO_2H; N

$2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Erweicht oberhalb 100° und schmilzt bei 192° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol; löslich in Salzsäure.

3. ***4-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2), 4-Methyl-picolinsäure, γ-Picolin-α-carbonsäure*** $C_7H_7O_2N$, Formel I.

[6-Chlor-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Chlor-4-methyl-picolinsäure, α'-Chlor-γ-picolin-α-carbonsäure $C_7H_6O_2NCl$, Formel II. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in siedender wäßriger Lösung, neben 6-Chlor-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(4); läßt sich auf Grund ihrer größeren Löslichkeit in Wasser von der isomeren Säure trennen (ASTON, COLLIE, *Soc.* 71, 653, 655). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 98° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Ferrosulfat ein orangebraunes Eisensalz, das sich mit orangeroter Farbe in heißem Wasser löst. — Liefert beim Erhitzen im Wasserstoffstrom 2-Chlor-4-methyl-pyridin.

I. CH_3, N, CO_2H II. CH_3, Cl, N, CO_2H

4. ***2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(4), 2-Methyl-isonicotinsäure, α-Picolin-γ-carbonsäure*** $C_7H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *V.* In gewissen unfruchtbaren Ackerböden (SCHREINER, SHOREY, *Am. Soc.* 30, 1295). — *B.* Beim Erhitzen von Uvitoninsäure (S. 161) auf 274° (BÖTTINGER, *B.* 14, 67; 17, 92; ALTAR, *A.* 237, 201). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). Sublimierbar (B., *B.* 14, 67; SCH., SH.). Schmilzt nicht beim Erhitzen im Capillarrohr auf 300° (SCH., SH.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther (B., *B.* 14, 67; SCH., SH.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.4) (B., *B.* 14, 68). — Stimulierende Wirkung auf Weizenkeimlinge: SCH., SH. — $Cu(C_7H_6O_2N)_2 + aq$. Dunkelblaue Krystalle. Das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen auf 160° (B., *B.* 14, 68). — $Ca(C_7H_6O_2N)_2 + H_2O$. Krystalle. Verliert bei 120° kein Wasser; schmilzt bei höherer Temperatur unter Zersetzung (B., *B.* 17, 93). — $Ba(C_7H_6O_2N)_2 + 11H_2O$. Nadeln. Verwittert an der Luft; verliert bei 120° 10 Mol Wasser (B., *B.* 17, 92). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_7O_2N + HCl$. Krystalle (B., *B.* 14, 68).

6-Chlor-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(4), 6-Chlor-2-methyl-isonicotinsäure, α'-Chlor-α-picolin-γ-carbonsäure $C_7H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in siedender wäßriger Lösung, neben 6-Chlor-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(2); läßt sich auf Grund ihrer geringeren Löslichkeit in Wasser von der isomeren Säure trennen (ASTON, COLLIE, *Soc.* 71, 656). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 214° (korr.). Fast unlöslich in siedendem Wasser. Gibt mit Ferrosulfat einen rötlichgelben Niederschlag. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Produkt, das bei der Destillation mit Kalk in 2-Methyl-pyridin übergeht.

5. ***2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(5), 6-Methyl-nicotinsäure, α-Picolin-β'-carbonsäure*** $C_7H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-5-äthyl-pyridin beim Behandeln mit Kaliumpermanganat anfangs in der Kälte, dann bei 60° (DÜRKOPF, *B.* 18, 928, 3432; LADENBURG, *A.* 247, 42). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 207°; sehr leicht löslich (D., *B.* 18, 3432; L.). — Liefert bei der Destillation mit Calciumhydroxyd α-Picolin (L.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Pyridin-dicarbonsäure-(2.5) (L.; vgl. D., *B.* 18, 3434). — $Cu(C_7H_6O_2N)_2 + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Blaugrünes, krystallines Pulver (D., *B.* 18, 3432; L.; BENARY, PSILLE, *B.* 57 [1924], 833). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 202° (D., *B.* 18, 3433). — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 240° (Zers.) (D., *B.* 18, 3433). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol-Äther (D., *B.* 18, 3433; L.).

6. ***6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Methyl-picolinsäure, α-Picolin-α'-carbonsäure*** $C_7H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-pyridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung bei 50—60° (LADENBURG, SCHOLTZE, *B.* 33, 1081; vgl. PINNER, *B.* 33, 1226; P., LEWIN, *B.* 33, 1230). Beim Erwärmen von 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-pyridin mit Salpetersäure auf dem Wasserbad (KOENIGS, HAPPE, *B.* 36, 2908). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Benzol oder Alkohol). F: 95° (LA., SCH.; K., H.; TURNAU, *M.* 29, 846); die wasserfreie Substanz krystallisiert aus Benzol und schmilzt bei 129° (T., *M.* 29, 846), 128—129° (K., H.). Sehr leicht löslich in Wasser (LA., SCH.; P., LE.) und Alkohol (P., LE.). — Beim Behandeln mit Methyljodid erhält man das Hydrojodid $2C_7H_7O_2N + HI$ (T., *M.* 26, 559; 29, 847). — $Cu(C_7H_6O_2N)_2 + H_2O$. Blaue Krystalle. Zersetzt sich bei 252—253° (LA., SCH.). Schwer löslich in Wasser (LA., SCH.; P., LE.). — $Cu(C_7H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Bläulichgrüne Prismen.

Schwer löslich in Wasser (P., Le.). — $Ba(C_7H_6O_2N)_2$. Blättchen. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol (P., Le.). — $C_7H_7O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 201° (T., *M.* **29**, 848). — $2C_7H_7O_2N + HI$. *B.* Aus α-Picolin-α'-carbonsäure bei Einw. von Jodwasserstoffsäure oder Methyljodid (T., *M.* **26**, 559; **29**, 846). Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 230°. — $C_7H_7O_2N + H_2SO_4$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol (P., Le.).

6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_9H_{11}O_2N = NC_5H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp: 245°; Kp_{35}: 133° (Pinner, *B.* **34**, 4252).

6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2)-chlorid $C_7H_6ONCl = NC_5H_3(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus 6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2) bei Einw. von Thionylchlorid (Turnau, *M.* **29**, 848). — Nadeln (aus Thionylchlorid + Benzol). F: ca. 195° (Zers.). — Geht bei längerem Aufbewahren an der Luft in das Hydrochlorid der 6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2) über.

4-Chlor-6-methyl-pyridin-carbonsäure-(2), 4-Chlor-6-methyl-picolinsäure, γ-Chlor-α-picolin-α'-carbonsäure $C_7H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Chlor-pyridin-dicarbonsäure-(2.6) aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin beim Kochen mit einer verd. Lösung von Kaliumpermanganat (Sedgwick, Collie, *Soc.* **67**, 401, 404). — Nadeln mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). F: 93—94°. Löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen 4-Chlor-2-methyl-pyridin. Einw. von Brom in Eisessig: S., C. — $Ba(C_7H_5O_2NCl)_2$. Krystalle. Wird beim Erhitzen auf 105° unter Zersetzung rot.

7. ***4-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3), 4-Methyl-nicotinsäure, γ-Picolin-β-carbonsäure, Homonicotinsäure*** $C_7H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei monatelanger Einw. von Kaliumpermanganat auf 4-Methyl-3-äthyl-pyridin in Gegenwart von Natriumdicarbonat (Oechsner de Coninck, *A. ch.* [5] **27**, 491; *Bl.* [2] **43**, 106; Koenigs, *B.* **27**, 1503; *A.* **347**, 215). Aus 4-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) beim Erhitzen für sich auf 160—170° (Hoogewerff, van Dorp, *B.* **14**, 645; *R.* **2**, 21) oder beim Erhitzen mit Eisessig (H., van D., *R.* **2**, 21). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Cinchomeronimidin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3567) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr bei 180° (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 2847, 2849). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211° bis 212° (H., van D., *R.* **2**, 21), 212° (Oe. de Con.), 213—214° (K., *B.* **27**, 1503; *A.* **347**, 216), 215—216° (Zers.) (G., Col.). Verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unter teilweiser Zersetzung (H., van D.). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (Oe. de Con.; H., van D.), fast unlöslich in Äther und Benzol (H., van D.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Pyridin-dicarbonsäure-(3.4) (H., van D.; Oe. de Con., *Bl.* [2] **43**, 106). Bei der Destillation mit Kalk entsteht 4-Methyl-pyridin (G., Col.; Oe. de Con., *A. ch.* [5] **27**, 496); dabei bildet sich anscheinend auch etwas Pyridin (Oe. de Con., *A. ch.* [5] **27**, 497). Beim Erhitzen von 4-Methyl-nicotinsäure mit Formaldehyd im Rohr auf dem Wasserbad erhält man das Lacton der 4-[β.β'.β''-Trioxy-tert.-butyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4300); mit Acetaldehyd oder Paraldehyd und Wasser im Rohr bei 140—150° bilden sich das Lacton der 4-[β-Oxy-propyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4278) sowie das Lacton der 4-[β-Oxy-γ-pentenyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4279) (K., *B.* **34**, 4337).

$KC_7H_6O_2N$. Blättchen (Oechsner de Coninck, *A. ch.* [5] **27**, 498). — $Cu(C_7H_6O_2N)_2$. Blaue Krystalle (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **2**, 22). — $AgC_7H_6O_2N$. Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 180° (H., van D., *R.* **2**, 23). Ist am Licht unbeständig; unlöslich in kaltem Wasser (Oe. de Con., *A. ch.* [5] **27**, 498). — $C_7H_7O_2N + HCl$. Prismen (Oe. de Con., *A. ch.* [5] **27**, 495). — $C_7H_7O_2N + HBr$. Tafeln (Oe. de Con., *A. ch.* [5] **27**, 495). — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (Oe. de Con., *A. ch.* [5] **27**, 496). — $C_7H_7O_2N + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 2849). — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (Oe. de Con., *A. ch.* [5] **27**, 496).

8. ***5-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Methyl-nicotinsäure, β-Picolin-β'-carbonsäure*** $C_7H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5(oder 3)-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3 oder 2.5) beim Erhitzen mit Eisessig und Acetanhydrid auf 225° (Dürkopf, Göttsch, *B.* **23**, 1111). — F: 214—216°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

3. Carbonsäuren $C_8H_9O_2N$.

1. ***β-[α-Pyridyl]-propionsäure, α-Picolylessigsäure*** $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-[α-Pyridyl]-acrylsäure (S. 55) beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor in Eisessig (Feist, *Ar.* **240**, 185). — Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol).

F: 141°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — $C_8H_9O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln. F: 164°. — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Tafeln. F: 177° (Zers.).

β-Brom-β-[α-pyridyl]-propionsäure $C_8H_8O_2NBr = NC_5H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[α-Pyridyl]-acrylsäure beim Erwärmen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf dem Wasserbad (EINHORN, *A.* **265**, 228; vgl. FEIST, *Ar.* **240**, 187). — Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (EI.). — Liefert beim Erwärmen mit Soda-Lösung β-Oxy-β-[α-pyridyl]-propionsäure, β-[α-Pyridyl]-acrylsäure und α-Vinyl-pyridin (EI.). Einw. von Silbernitrat und von Silberchlorid: F. Bei Einw. von Trimethylamin in kaltem Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_4N_2$ (?), deren Chloroaurat bei 182—184° unter Zersetzung schmilzt; mit wäßriger oder alkoholischer Trimethylamin-Lösung bei höherer Temperatur erhält man in der Hauptsache β-[α-Pyridyl]-acrylsäure (F.). — $C_8H_8O_2NBr + HBr$. Nadeln oder Blättchen. F: 163—164° (EI.; F.). Geht nach dem Schmelzen in das Hydrobromid der β-[α-Pyridyl]-acrylsäure über (F.). — $C_8H_8O_2NBr + HBr + AuBr_3$. Braunschwarze Krystalle. F: 151—160° (Zers.) (F.).

α-Brom-β-[α-pyridyl]-propionsäure $C_8H_8O_2NBr = NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-β-[α-pyridyl]-propionsäure beim Erhitzen mit Phosphortribromid im Rohr in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 130—140° (FEIST, *Ar.* **240**, 196). — Liefert bei Einw. von Trimethylamin in Alkohol in der Kälte eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_4N_2$ (?), deren Chloroaurat bei 185° unter Zersetzung schmilzt. — $C_8H_8O_2NBr + HBr + AuBr_3$. Violette Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen.

α.β-Dibrom-β-[α-pyridyl]-propionsäure $C_8H_7O_2NBr_2 = NC_5H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[α-Pyridyl]-acrylsäure beim Behandeln mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (EINHORN, *A.* **265**, 227). — Blaßgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 127°.

2. ***4-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(3), 4-Äthyl-nicotinsäure*** $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Dioxy-copyrin (Syst. No. 3535) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 1363). — Nadeln (aus Essigester). F: 136—136,5°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert bei der Destillation mit Kalk 4-Äthyl-pyridin. — Hydrojodid. Prismen. Sehr leicht löslich. — $C_8H_9O_2N + HCl + AuCl_3$. Goldglänzende Schuppen. Mäßig löslich in Wasser. — Pikrat. Citronengelbe Nadeln. Schmilzt bei ca. 100°, erstarrt dann wieder und schmilzt bei 139—140°.

[Formel: Pyridinring mit C_2H_5 in 4-Stellung und CO_2H in 3-Stellung, N]

3. ***3-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(4), 3-Äthyl-isonicotinsäure*** $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Äthyl-4-[β.β'-dioxy-isopropyl]-pyridin beim Behandeln mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (KOENIGS, *B.* **35**, 1352). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 250—260°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

[Formel: Pyridinring mit CO_2H in 4-Stellung und C_2H_5 in 3-Stellung, N]

4. ***2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.4-Dimethyl-nicotinsäure, α.γ-Lutidin-β-carbonsäure*** $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Erhitzen mit alkoh. Alkalilauge (MICHAEL, *B.* **18**, 2023; COLLIE, *Soc.* **71**, 306). — Prismen mit $2H_2O$ (M.). F: 158° bis 160° (C.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) (M.). Bei der Destillation des Kaliumsalzes mit Calciumhydroxyd im Wasserstoffstrom entsteht 2.4-Dimethyl-pyridin (M.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Prismen oder Tafeln. F: 166° (M.). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Prismen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 216° (M.). Mäßig löslich.

[Formel: Pyridinring mit CH_3 in 4-Stellung, CO_2H in 3-Stellung, CH_3 in 2-Stellung, N]

2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Acetessigsäureäthylester mit 1 Mol Acetaldehydammoniak und 1 Mol Acetaldehyd auf 100° (MICHAEL, *B.* **18**, 2022). Aus 6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Zinn und starker Salzsäure auf dem Wasserbad (COLLIE, *Soc.* **71**, 306). — Kp: 246—247° (unkorr.) (M.), 246—248° (C.). Wird beim Aufbewahren dunkler (M.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren (M.). — $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Prismen. F: 191° (Zers.) (M.), 208—210° (C.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem verdünntem Alkohol (M.).

2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-amid $C_8H_{10}ON_2 = NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Cyan-α.γ-lutidin beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 180° (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 520; *C.* **1908 II**, 593). — Nadeln mit $^1/_2H_2O$. F: 191°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° 2.4-Dimethyl-pyridin.

2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, β-Cyan-α.γ-lutidin $C_8H_8N_2 = NC_5H_2(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril beim Behandeln mit Zink und Salzsäure (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 519; *C.* **1908** II, 593). — Prismen. F: 53°. Kp: 218°; Kp_{16}: 108°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 180° 2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-amid. — $C_8H_8N_2 + HCl$. F: 187°. — $C_8H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. F: 172°. — $C_8H_8N_2 + HCl + HgCl_2$. F: 178°. — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt unter Zersetzung. — Pikrat $C_8H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 161°. Schwer löslich.

6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Chlor-2.4-dimethyl-nicotinsäure, α'-Chlor-α.γ-lutidin-β-carbonsäure $C_8H_8O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (COLLIE, LEAN, *Soc.* **73**, 590). — Nadeln (aus Wasser). F: 148° (korr.); zersetzt sich bei ca. 190°.

[Formel: Pyridinring mit CH_3, $\cdot CO_2H$, $\cdot CH_3$, $Cl\cdot$, N]

6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{12}O_2NCl = NC_5HCl(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180° (COLLIE, *Soc.* **71**, 305; C., LEAN, *Soc.* **73**, 589). — Kp: 288—290° (korr.) (C.; C., L.). Unlöslich in Wasser (C., L.). — Ziemlich beständig gegen Kalilauge (C.; C., L.). Liefert beim Kochen mit Kaliumpermanganat 6-Chlor-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) und 6-Chlor-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4)-äthylester-(3) (C., L.). Gibt beim Erwärmen mit Zinn und starker Salzsäure auf dem Wasserbad 2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (C.).

6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 6-Chlor-2.4-dimethyl-3-cyan-pyridin $C_8H_7N_2Cl = NC_5HCl(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril bei Einw. von Phosphorpentachlorid (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 517; *C.* **1908** II, 593). — Blättchen. Riecht betäubend. F: 65°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol 6-Methoxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril. Mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 180° entsteht 6-Amino-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril.

5. ***3.5-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(2), 3.5-Dimethyl-picolinsäure, β.β'-Lutidin-α-carbonsäure*** $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung bei Zimmertemperatur (DÜRKOPF, GÖTTSCH, *B.* **23**, 687, 1111). — Wurde nicht ganz rein erhalten. F: 150—151°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (D., G., *B.* **23**, 687). — Liefert bei der Destillation mit Calciumhydroxyd 3.5-Dimethyl-pyridin (D., G., *B.* **23**, 1111). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + C_2H_6O$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei etwa 260°; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (D., G., *B.* **23**, 687).

[Formel: Pyridinring mit $CH_3\cdot$, $\cdot CH_3$, $\cdot CO_2H$, N]

6. ***2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dimethyl-nicotinsäure, α.α'-Lutidin-β-carbonsäure*** $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) beim Erhitzen im Wasserstoffstrom (WEISS, *B.* **19**, 1308). Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge (CANZONERI, SPICA, *G.* **14**, 451). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O. F: 160° (W.). Sehr leicht löslich in Wasser (W.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.6) (W.). — $AgC_8H_8O_2N$. Krystallinisch (W.). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Erwärmen (W.). — $C_8H_9O_2N + HCl + H_2O$. F: ca. 220° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (C., SP.). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (C., SP.). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln. Leicht löslich in Wasser (W.).

[Formel: Pyridinring mit $\cdot CO_2H$, $CH_3\cdot$, $\cdot CH_3$, N]

2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = NC_5H_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigsäure-äthylester mit Formamid und Zinkchlorid auf 100° (CANZONERI, SPICA, *G.* **14**, 449). Aus 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-monoäthylester beim Erhitzen (WEISS, *B.* **19**, 1307). Aus 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Erhitzen mit Palladiummohr im Kohlendioxydstrom (KNOEVENAGEL, FUCHS, *B.* **36**, 2857). Neben anderen Produkten bei der Destillation von 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 440; vgl. KN., F., *B.* **35**, 1789; **36**, 2855). Aus 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Erhitzen auf 340—350°, neben anderen Produkten (GU., GR.). — Kp: 255—257° (GU., GR.); Kp: ca. 260° (C., SP.); Kp_{30}: 140—142° (KN., F.).

4 - Chlor - 2.6 - dimethyl - pyridin - carbonsäure - (3), 4 - Chlor-2.6 - dimethyl - nicotinsäure, γ - Chlor - α.α' - lutidin - β - carbonsäure $C_8H_8O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf 160° (SEDGWICK, COLLIE, *Soc.* **67**, 407). Aus dem Äthylester (s. u.) durch Kochen mit verd. Kalilauge (MICHAELIS, HANISCH, *B.* **35**, 3159) oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge (C., *Soc.* **59**, 176). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 168—170° (M., H.), 183° (korr.) (S., C.). Schwer löslich in Chloroform, unlöslich in vielen anderen organischen Lösungsmitteln (M., H.). — Liefert beim Erhitzen 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin (C.; M., H.). — Kupfersalz. Purpurrot (S., C.). Unlöslich in Wasser. — $AgC_8H_7O_2NCl$. Niederschlag. Zersetzt sich heftig beim Erhitzen (S., C.).

4 - Chlor - 2.6 - dimethyl - pyridin - carbonsäure - (3) - äthylester $C_{10}H_{12}O_2NCl = NC_5HCl(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-crotonsäure-äthylester beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid in Benzol (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **34**, 2284; M., HANISCH, *B.* **35**, 3156; M., *A.* **366**, 338). Aus 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 160° (COLLIE, *Soc.* **59**, 175) oder beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (M., *A.* **366**, 340). — Öl. Kp_{760}: 259° (unkorr.; geringe Zersetzung) (M.); Kp: 263—264° (korr.) (C.); Kp_{12}: 132°; D_{17}^{17}: 1,155; n^{17}: 1,5098 (M., v. A., *B.* **34**, 2284; M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser (M.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° 4-Oxy-2.6-dimethyl pyridin (M., H.). Beim Erwärmen mit verd. Alkalilauge entsteht 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (M., H.; vgl. C.), mit konz. Alkalilauge 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (M.). Liefert beim Erhitzen mit Methylbromid im Rohr auf dem Wasserbad 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-brommethylat (M., H.), beim Erwärmen mit Methyljodid im Rohr auf 95—100° 4-Jod-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-jodmethylat (M., H.; M.). Erhitzt man mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad und versetzt dann die wäßr. Lösung mit Kaliumhydrosulfid oder Natriumthiosulfat, so erhält man 1.2.6-Trimethyl-thiopyridon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3366) (M.). Beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 180° entsteht 4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin (M., H.). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser, Alkohol oder verd. Natronlauge erhält man 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (M., v. A., *B.* **36**, 517).

$C_{10}H_{12}O_2NCl + HCl$. Hygroskopisch, krystallinisch. F: ca. 134° (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **34**, 2285; M., HANISCH, *B.* **35**, 3157). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Chloroaurat. F: 116—117° (M., H.). — $C_{10}H_{12}O_2NCl + HCl + HgCl_2$. Krystalle. F: 112—113° (M., v. A., *B.* **34**, 2285; M., H.). — $2C_{10}H_{12}O_2NCl + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Rote Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 196—198° (M., v. A., *B.* **34**, 2285). Verliert das Krystallwasser bei 115° (M., H.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (M., v. A.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: 129° (M., H.).

4 - Chlor - 2.6 - dimethyl - pyridin - [carbonsäure - (3) - äthylester] - hydroxymethylat $C_{11}H_{16}O_3NCl = (HO)(CH_3)NC_5HCl(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Bromid erhält man beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Methylbromid (MICHAELIS, HANISCH, *B.* **35**, 3157). Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad, Lösen des entstandenen Salzes in Wasser und Versetzen der Lösung mit Kaliumjodid (M., *A.* **366**, 341). — Aus dem Jodid oder dem methylschwefelsauren Salz erhält man beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid 1.2.6-Trimethyl-thiopyridon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3366), beim Behandeln mit Natriumdisulfit 2.6-Dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-sulfonsäure-(4)-methylbetain (Syst. No. 3383) (M., *A.* **366**, 343, 346). — Bromid $C_{11}H_{15}O_2NCl \cdot Br$. Krystalle. F: 198° (M., H.). Die wäßr. Lösung wird bei Einw. von Silberoxyd rot. — Jodid $C_{11}H_{15}O_2NCl \cdot I$. Nadeln. Färbt sich bald rötlich (M.). F: 137°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

4 - Jod - 2.6 - dimethyl - pyridin - [carbonsäure - (3) - äthylester] - hydroxymethylat $C_{11}H_{16}O_3NI = (HO)(CH_3)NC_5HI(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{11}H_{15}O_2NI \cdot I$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 95—100° (MICHAELIS, HANISCH, *B.* **35**, 3157; M., *A.* **366**, 342). Nadeln oder blaßgelbe Prismen (aus Wasser). F: 194°. Die wäßr. Lösung wird bei Einw. von Silberoxyd rot.

7. ***4.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(2), 4.6-Dimethyl-picolinsäure, α.γ-Lutidin-α'-carbonsäure*** $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-pyridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser, anfangs in der Kälte, dann auf dem Wasserbad (ALTAR, *A.* **237**, 183). Aus 2.4-Dimethyl-6-styryl-pyridin beim Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbad (KOENIGS, v. BENTHEIM, *B.* **38**, 3908). — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O

(aus Alkohol) (A.). F: 157° (K., v. B.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther (A.). — Gibt mit Ferrosulfat eine gelbe bezw. rotgelbe Färbung (K., v. B.; A.). — Kupfersalz. Blaugrüner, krystalliner Niederschlag (K., v. B.). — $C_8H_9O_2N$ + HCl + H_2O. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (A.). — $2C_8H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 4C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: 221° (A.). Verliert 2 Mol Alkohol an der Luft, den Rest bei 120° (A.; K., v. B.).

4. Carbonsäuren $C_9H_{11}O_2N$.

1. *α-[6-Methyl-pyridyl-(3)]-propionsäure, α-Picolin-β'-[α-propionsäure]* $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot$ [Pyridinring, N] $\cdot CH_3$

α-Brom-α-[6-methyl-pyridyl-(3)]-propionsäure, α-Picolin-β'-[α-brom-α-propionsäure] $C_9H_{10}O_2NBr = NC_5H_3(CH_3) \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-α-[6-methyl-pyridyl-(3)]-propionsäure beim Behandeln mit Phosphortribromid in Schwefelkohlenstoff, Abdestillieren des Lösungsmittels und Erhitzen des Rückstands auf 130—140° (Knudsen, *B.* **28**, 1768). Aus α-Picolin-β'-[α-acrylsäure] bei Einw. von Bromwasserstoffsäure (Kn.). — Sehr zersetzlich. — Bei Einw. von Barytwasser entsteht α-Picolin-β'-[α-acrylsäure]. Liefert bei schwachem Erwärmen mit Dimethylamin im Rohr α-Picolin-β'-[α-acrylsäure] sowie 2-Methyl-5-[α-dimethylamino-äthyl]-pyridin. Beim Erwärmen mit überschüssiger Trimethylamin-Lösung entstehen α-Picolin-β'-[α-acrylsäure], eine Verbindung $C_{11}H_{18}N_2$ (s. u.) und eine Verbindung $C_{12}H_{18}O_2N_2$ (s. u.). — $C_9H_{10}O_2NBr + AuBr_3$. Dunkelviolette Tafeln. F: 156—157°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser.

Verbindung $C_{11}H_{18}N_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus α-Picolin-β'-[α-brom-α-propionsäure] beim Erwärmen mit überschüssiger Trimethylamin-Lösung im Rohr (Knudsen, *B.* **28**, 1770). — Öl. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{18}N_2 + 2AuCl_3$. Krystalliner Niederschlag. F: 136—138°. — $C_{11}H_{18}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Blättchen. F: 159—160°.

Verbindung $C_{12}H_{18}O_2N_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus α-Picolin-β'-[α-brom-α-propionsäure] beim Erwärmen mit überschüssiger Trimethylamin-Lösung im Rohr (Knudsen, *B.* **28**, 1770). — Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{12}H_{18}O_2N_2 + 2AuCl_3$. Krystallinisch. F: 141—143°. Zersetzt sich bei 195—200° unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

2. *6-Methyl-4-äthyl-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Methyl-4-äthyl-picolinsäure* $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-4-äthyl-pyridin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (Altar, *A.* **237**, 190). — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen. F: 194° bis 195° (Zers.).

C_2H_5; $CH_3 \cdot$ [Pyridinring, N] $\cdot CO_2H$

3. *2.3.4-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(5), 4.5.6-Trimethyl-nicotinsäure* $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit der 10-fachen Menge Wasser auf 160—170° (Wolff, *A.* **322**, 373). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 257° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser.

CH_3; $HO_2C \cdot$ [Pyridinring, N] $\cdot CH_3$, $\cdot CH_3$

4. *2.4.6-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.4.6-Trimethyl-nicotinsäure, Kollidin-carbonsäure-(3)* $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) beim Erhitzen auf hohe Temperatur (Michael, *A.* **225**, 122) oder bei vorsichtigem Erhitzen mit Silberpulver (Koenigs, Mengel, *B.* **37**, 1336). Aus dem Äthylester (s. u.) beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (Mi., *A.* **225**, 133). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser unterhalb 100° (Mi.). Schmilzt wasserhaltig bei 100°, wasserfrei bei 155° (Mi.), 153—155° (K., Me.). Sehr leicht löslich (Mi.; K., Me.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4.6(oder 2.4)-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3 oder 3.6), 4-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.6) und Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.6) (Mi.). — $KC_9H_{10}O_2N$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol; zerfließt an der Luft (Mi.). — $Ca(C_9H_{10}O_2N)_2 + H_2O$. Pulver. Löslich in Wasser (Mi.). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Mi.). — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbrote Tafeln. Schmilzt unter Aufschäumen bei 198° (Mi.), 202° (K., Me.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Mi.).

CH_3; [Pyridinring, N] $\cdot CO_2H$; $CH_3 \cdot$, $\cdot CH_3$

2.4.6-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = NC_5H(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester durch Behandeln mit nitrosen Gasen in Alkohol (Hantzsch, *A.* **215**, 42). Aus 2.4.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-monoäthylester beim Erhitzen (Michael, *A.* **225**, 131). —

Öl. Färbt sich beim Aufbewahren gelb (M.). Kp: 255—256° (unkorr.); D^{15}: 1,0315 (M.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform (M.). — $2C_{11}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen. F: 193° (M.), 194° (H.). Leicht löslich in Wasser (M.; H.), ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (M.).

2.4.6-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Kollidin-carbonsäure-(3)-methylbetains $C_{10}H_{15}O_3N = (HO)(CH_3)NC_5H(CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid (s. u.) entsteht aus 2.4.6-Trimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-jodmethylat bei Einw. von Silberoxyd (HANTZSCH, *B.* **19**, 35). — Chlorid $C_{10}H_{14}O_2N \cdot Cl + H_2O$.

Anhydrid, Kollidin-carbonsäure-(3)-methylbetain $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot \overset{+}{N}C_5H(CH_3)_3 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. *B.* s. o. bei 2.4.6-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylat. — Krystalle mit $3H_2O$. Wird bei 86° langsam wasserfrei; schmilzt, rasch erhitzt, im Krystallwasser (HANTZSCH, *B.* **19**, 35). — Zersetzt sich völlig oberhalb 200°. — Ist gegen siedende Kalilauge beständig.

2.4.6-Trimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-hydroxymethylat $C_{12}H_{19}O_3N = (HO)(CH_3)NC_5H(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{12}H_{18}O_2N \cdot I$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester bei Einw. von Methyljodid bei Zimmertemperatur (MICHAEL, *A.* **225**, 133). Nadeln. F: 128° (M.). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (M.). — Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd Kollidin-carbonsäure-(3)-methylbetain (HANTZSCH, *B.* **19**, 35).

5. 5-Methyl-4.5-dihydro-[bornyleno-3′.2′:2.3-pyrrol]-carbonsäure-(4)[1]), 2.4-Dimethyl-4.7-isopropyliden-2.3.4.5.6.7-hexahydro-indol-carbonsäure-(3), „2-Methyl-camphen-pyrrolin-carbonsäure-(3)" $C_{14}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 120° (DUDEN, TREFF, *A.* **313**, 55). — $Cu(C_{14}H_{20}O_2N)_2$. Hellgrüne Krystalle (aus Benzol).

```
H2C—C(CH3)—C———CH·CO2H
 |   C(CH3)2 ||   |
H2C—CH———C·NH·CH·CH3
```

Äthylester $C_{16}H_{25}O_2N = NC_{13}H_{20} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-4.7-isopropyliden-4.5.6.7-tetrahydro-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 61) durch Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig (DUDEN, TREFF, *A.* **313**, 54). — Dickflüssiges Öl von pfefferminzartigem Geruch. Kp: 293—295°; Kp_{207}: 245—246°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei der Destillation mit Silbersulfat 2.4-Dimethyl-4.7-isopropyliden-4.5.6.7-tetrahydro-indol-carbonsäure-(3)-äthylester. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung entstehen Nadeln vom Schmelzpunkt 121°.

5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_8H_7O_2N$.

1. ***β-[α-Pyridyl]-acrylsäure, α-Picolylidenessigsäure*** $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (EINHORN, LIEBRECHT, *B.* **20**, 1593; EI., *A.* **265**, 222; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 42987; *Frdl.* **1**, 194). — Nadeln (aus Wasser). F: 202—203° (Zers.) (EI.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser (EI.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol β-[α-Piperidyl]-propionsäure (LÖFFLER, KAIM, *B.* **42**, 97). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Eisessig in Gegenwart von rotem Phosphor entsteht β-[α-Pyridyl]-propionsäure (FEIST, *Ar.* **240**, 185). Gibt beim Erwärmen mit Brom in Eisessig α.β-Dibrom-β-pyridylpropionsäure (EI.). Beim Erwärmen mit Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° erhält man β-Brom-β-[α-pyridyl]-propionsäure (EI.). — $AgC_8H_6O_2N$. Krystalle (aus Wasser) (EI.). — $Ca(C_8H_6O_2N)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (EI.). — $C_8H_7O_2N + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 220° (Zers.) (EI., L.). Spaltet bei mehrfachem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol Chlorwasserstoff ab (F.). —

```
(Pyridinring, N) ·CH:CH·CO2H
```

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

$C_8H_7O_2N$ + HBr. Krystalle (aus Eisessig). F: 222—223° (Ei.). — $C_8H_7O_2N$ + HCl + $AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 194—195° (Ei.). — $2C_8H_7O_2N$ + 2HCl + $PtCl_4$. Rotgelbe Prismen. F: 209—210° (Ei.), 213° (Zers.) (F., Ar. **240**, 193). Mäßig löslich (Ei.).

β-[α-Pyridyl]-acrylsäure-methylester $C_9H_9O_2N$ = $NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-[α-Pyridyl]-acrylsäure durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (Einhorn, *A.* **265**, 225). — $C_9H_9O_2N$ + HCl. Krystalle (aus Methanol). F: 185—186°.

β-[α-Pyridyl]-acrylsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2N$ = $NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-[α-Pyridyl]-acrylsäure durch Erhitzen mit alkoh. Salzsäure (Löffler, Flügel, *B.* **42**, 3423; vgl. Einhorn, *A.* **265**, 226). — Erstarrt bei ca. 4° zu Nadeln, schmilzt bei Körpertemperatur (L., F.; Ei.). Kp_{25}: 161° (L., F.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und heißem Alkohol 2-[γ-Oxy-propyl]-piperidin (L., F.). — $C_{10}H_{11}O_2N$ + HCl + $AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 149° (L., F.). — $2C_{10}H_{11}O_2N$ + 2HCl + $PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 114° (L., F.).

β-[α-Pyridyl]-acrylsäure-hydroxymethylat $C_9H_{11}O_3N$ = $(HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. — Bromid $C_9H_{10}O_2N \cdot Br$. Krystalle (aus Eisessig). F: 242° (Zers.) (Einhorn, *A.* **265**, 226). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol. — Jodid $C_9H_{10}O_2N \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 219—220° (Zers.) (Ei.).

2. ***2-Vinyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Vinyl-nicotinsäure*** $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Pyridinring mit $\cdot CO_2H$ und $\cdot CH:CH_2$, N)

2-[α.β-Dichlor-vinyl]-pyridin-carbonsäure-(3), 2-[α.β-Dichlor-vinyl]-nicotinsäure $C_8H_5O_2NCl_2$ = $NC_5H_3(CCl:CHCl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dichlorpyrindon (Bd. XXI, S. 301) beim Lösen in verd. Natronlauge oder in Barytwasser (Zincke, Wiederhold, *A.* **290**, 377). — Gelbliche Nädelchen oder Körner (aus Benzol). F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. Löslich in Natriumacetat-Lösung und in Salzsäure.

2-Trichlorvinyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Trichlorvinyl-nicotinsäure $C_8H_4O_2NCl_3$ = $NC_5H_3(CCl:CCl_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Dichlorpyrindon (Bd. XXI, S. 301) in Chloroform mit Chlor und behandelt das entstehende harzige Reaktionsprodukt mit Natronlauge und etwas Alkohol (Zincke, Wiederhold, *A.* **290**, 376). — Nadeln (aus Benzol). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Natriumacetat-Lösung und in überschüssiger Salzsäure.

2. Carbonsäuren $C_9H_9O_2N$.

1. ***β-[6-Methyl-pyridyl-(2)]-acrylsäure, α-Picolin-α'-[β-acrylsäure]*** $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-6-[γ.γ.γ-trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (Einhorn, Gilbody, *B.* **26**, 1419). — Tafeln (aus Alkohol). F: 169,5°. Sublimierbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser und in Benzol. — $C_9H_9O_2N$ + HCl. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 234° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Äther. — $2C_9H_9O_2N$ + 2HCl + $PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 231° (Zers.).

(Formel: $HO_2C \cdot CH:CH \cdot$ Pyridinring (N) $\cdot CH_3$)

2. ***α-[6-Methyl-pyridyl-(3)]-acrylsäure, α-Picolin-β'-[α-acrylsäure]*** $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Bariumsalz der α-Brom-α-[6-methyl-pyridyl-(3)]-propionsäure durch Erhitzen mit Wasser (Knudsen, *B.* **28**, 1768). — Brauner Sirup. — Liefert bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure α-Brom-α-[6-methyl-pyridyl-(3)]-propionsäure. — $C_9H_9O_2N$ + $AuCl_3$. Stäbchen. F: 167—168°.

(Formel: $HO_2C \cdot C(:CH_2) \cdot$ Pyridinring (N) $\cdot CH_3$)

3. ***Indolin-carbonsäure-(2)*** $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CH_2, NH, $CH \cdot CO_2H$)

1-Benzoyl-indolin-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{13}O_3N$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{N(CO \cdot C_6H_5)}>CH \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Reissert, *B.* **38**, 3417 Anm. — *B.* Durch Oxydation von N-Benzoyl-dl-tetrahydrochinaldin mit Permanganat in siedender alkalischer Lösung (Walter, *B.* **25**, 1263). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—193°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—180° oder bei der Kalischmelze Indol, Benzoesäure, Kohlensäure und andere Produkte. Bei der Einw. von Brom erhält man eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_3NBr_3$ (?), die sich bei 210—220° zersetzt. — $Ba(C_{16}H_{12}O_3N)_2$. Nadeln. Zersetzt sich zwischen 220° und 240°. Leicht löslich in heißem Wasser.

3. Carbonsäuren $C_{10}H_{11}O_2N$.

1. *β-[5-Äthyl-pyridyl-(2)]-acrylsäure* $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Äthyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (SCHUBERT, *B.* 27, 89). — Nadeln (aus Wasser). F: 137°. — $C_{10}H_{11}O_2N + HCl + H_2O$. Tafeln. Schwärzt sich bei 170°. F: 195—197° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{10}H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 98°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 142°.

[Formel: C_2H_5-Pyridinring mit $\cdot CH:CH\cdot CO_2H$]

2. *1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(4), 1.2.3.4-Tetrahydro-cinchoninsäure* $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch allmähliches Erhitzen von Cinchoninsäure mit überschüssigem Zinn und konz. Salzsäure (WEIDEL, *M.* 2, 29; 3, 61). — Das Hydrochlorid liefert bei der Destillation mit Zinkstaub in Wasserstoff-Atmosphäre 4-Methyl-chinolin (W., *M.* 3, 75). Einw. von Schwefelsäure: W., *M.* 3, 74. — Das Hydrochlorid gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung zuerst eine braungrüne, dann eine grüne Färbung; die Lösung wird bei längerem Aufbewahren farblos (W., *M.* 2, 31). — $C_{10}H_{11}O_2N + HCl + 1,5H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BŘEZINA, *M.* 2, 30; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 796). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $2C_{10}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Blättchen (W., *M.* 2, 32).

[Formel: Benzolring kondensiert mit Ring $CH(CO_2H)$—CH_2—CH_2—NH]

N-Methyl-tetrahydrocinchoninsäure $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ N(CH_3)\text{——}CH_2\end{smallmatrix}>$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 1.2.3.4-Tetrahydro-cinchoninsäure durch Erhitzen mit Methyljodid und wenig Methanol im Rohr auf 100° (WEIDEL, *M.* 3, 66). — Bitter schmeckende Prismen mit $2H_2O$ (aus Alkohol). Gibt 1 Mol Krystallwasser im Exsiccator über Schwefelsäure ab. F: 169—170° (unkorr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol, Äther und Chloroform. Rötet Lackmus sehr schwach. — Liefert beim Erhitzen auf ca. 190° das Anhydrid (s. u.) (W., HAZURA, *M.* 5, 643). — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl + H_2O$. Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure). Monoklin prismatisch (BŘEZINA, *M.* 3, 68; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 797). — $C_{11}H_{13}O_2N + HI + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BŘ.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 797). — $2C_{11}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (W.).

[N-Methyl-tetrahydrocinchoninsäure]-anhydrid $C_{22}H_{24}O_3N_2 = (CH_3\cdot NC_9H_9\cdot CO)_2O$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-tetrahydrocinchoninsäure auf ca. 190° (WEIDEL, HAZURA, *M.* 5, 643). — Öl. Kp_{744}: 297—299° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren. — Färbt sich beim Aufbewahren an feuchter Luft blau. Gibt mit Salpetersäure eine blutrote Färbung. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° Methylchlorid und Tetrahydrocinchoninsäure. Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 150—180° erhält man eine Säure $C_{11}H_{13}O_2N$ (s. u.).

Säure $C_{11}H_{13}O_2N$, Homohydrocinchoninsäure. *B.* Aus [N-Methyl-tetrahydrocinchoninsäure]-anhydrid durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 150—180° (WEIDEL, HAZURA, *M.* 5, 646). — Krystalle (aus Ligroin). F: 125° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Färbt sich beim Aufbewahren an feuchter Luft blaurot; zersetzt sich bei längerem Aufbewahren vollständig. Gibt mit Salpetersäure eine blutrote Färbung. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170—190° eine Sulfonsäure $C_{10}H_9O_3NS + H_2O$ (gelbliche Blättchen; zersetzt sich beim Erhitzen; leicht löslich in heißem Wasser). — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl + H_2O$. Rhombisch bipyramidale Krystalle (BŘEZINA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 798). Leicht löslich in Wasser.

Hydroxymethylat $C_{12}H_{16}O_2N\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus der Säure $C_{11}H_{13}O_2N$ (s. o.) durch Erhitzen mit Methyljodid und wenig Methanol im Rohr auf 100° (WEIDEL, HAZURA, *M.* 5, 649). — Jodid $C_{12}H_{16}O_2N\cdot I + H_2O$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BŘ.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 798). Liefert bei der Einw. von Silberoxyd in Wasser das Anhydrid $C_{12}H_{15}O_2N$ (Prismen mit $1H_2O$; sehr leicht löslich in Wasser).

N-Acetyl-tetrahydrocinchoninsäure $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 1.2.3.4-Tetrahydro-cinchoninsäure durch Erhitzen mit viel Acetylchlorid im Rohr auf 100° (WEIDEL, *M.* 3, 62). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (BŘEZINA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 797). Erweicht bei 157°. F: 164,5° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser in der Kälte, ziemlich leicht in der Hitze, fast unlöslich in Äther. — $Ca(C_{12}H_{12}O_3N)_2 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

N-Nitroso-tetrahydrocinchoninsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4\langle{CH(CO_2H)\cdot CH_2 \atop N(NO)\text{——}CH_2}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 1.2.3.4-Tetrahydro-cinchoninsäure durch Einw. von Silbernitrit in heißer wäßriger Lösung (WEIDEL, *M.* 3, 73). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 137° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwerer in Äther.

3. ***1.2.3.4 - Tetrahydro - chinolin - carbonsäure - (5)*** $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinolin-carbonsäure-(5) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (O. FISCHER, KÖRNER, *B.* 17, 765; vgl. LELLMANN, ALT, *A.* 237, 317). Aus 8-Brom-chinolin-carbonsäure-(5) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (L., A., *A.* 237, 315). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 146—147° (F., K.; L., A.). — $C_{10}H_{11}O_2N + HCl + H_2O$. Nadeln (L., A.).

1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5), Kairolin-carbonsäure-(5) $C_{11}H_{13}O_2N = HO_2C\cdot C_6H_3\langle{CH_2\text{——}CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 140—150° (O. FISCHER, KÖRNER, *B.* 17, 766). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Wasser.

1 - Nitroso - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin - carbonsäure - (5) $C_{10}H_{10}O_3N_2 = HO_2C\cdot C_6H_3\langle{CH_2\text{——}CH_2 \atop N(NO)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) durch Einw. von Alkalinitrit in saurer Lösung (O. FISCHER, KÖRNER, *B.* 17, 766; LELLMANN, ALT, *A.* 237, 316). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 186° (Zers.) (L., A.).

4. ***1.2.3.4 - Tetrahydro - chinolin - carbonsäure - (6)*** $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Chinolin-carbonsäure-(6) mit Zinn und Salzsäure bei 40—50° (O. FISCHER, ENDRES, *B.* 35, 2613). — Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 170°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Wasser.

1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(6), Kairolin-carbonsäure-(6) $C_{11}H_{13}O_2N = HO_2C\cdot C_6H_3\langle{CH_2\text{——}CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(6) durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (O. FISCHER, ENDRES, *B.* 35, 2614). — Säulen (aus Benzol). F: ca. 224° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol, schwer in kaltem Wasser.

1 - Äthyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin - carbonsäure - (6) $C_{12}H_{15}O_2N = HO_2C\cdot C_6H_3\langle{CH_2\text{——}CH_2 \atop N(C_2H_5)\cdot CH_2}$. Blättchen (aus Benzol). F: ca. 200° (Zers.) (O. FISCHER, ENDRES, *B.* 35, 2614).

1 - Acetyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin - carbonsäure - (6) $C_{12}H_{13}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_3\langle{CH_2\text{——}CH_2 \atop N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Acetyl-6-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (KUNCKELL, VOLLHASE, *B.* 42, 3198; K., *C.* 1910 II, 661). — Nadeln (aus Wasser). F: 187°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin. — Physiologisches Verhalten des Natriumsalzes: KOBERT, *C.* 1910 II, 661.

1 - Nitroso - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin - carbonsäure - (6) $C_{10}H_{10}O_3N_2 = HO_2C\cdot C_6H_3\langle{CH_2\text{——}CH_2 \atop N(NO)\cdot CH_2}$. Gelbliche Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca. 181° (O. FISCHER, ENDRES, *B.* 35, 2614).

5. ***1.2.3.4 - Tetrahydro - chinolin - carbonsäure - (7)*** $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Chinolin-carbonsäure-(7) mit Zinn und Salzsäure bei 40—50° (O. FISCHER, ENDRES, *B.* 35, 2612). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol, schwer in Wasser.

1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(7), Kairolin-carbonsäure-(7) $C_{11}H_{13}O_2N = HO_2C\cdot C_6H_3\langle{CH_2\text{——}CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(7) durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (O. FISCHER, ENDRES, *B.* 35, 2613). — Säulen (aus Benzol). F: 185°.

1-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(7) $C_{12}H_{15}O_2N = HO_2C\cdot C_6H_3<{CH_2-CH_2 \atop N(C_2H_5)\cdot CH_2}$. Prismen (aus Benzol). F: 163—164° (O. F., E., *B.* 35, 2613).

1-Nitroso-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(7) $C_{10}H_{10}O_3N_2 = HO_2C\cdot C_6H_3<{CH_2-CH_2 \atop N(NO)\cdot CH_2}$. Gelbliche Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 191° (O. F., E., *B.* 35, 2613).

6. ***1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(8)*** $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Chinolin-carbonsäure-(8) mit Zinn und Salzsäure bei 40—50° (TAFEL, *B.* 27, 825; O. FISCHER, ENDRES, *B.* 35, 2611). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 163° (unkorr.) (T.). Sublimierbar (T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in heißem Wasser (T.). Zeigt in neutraler sowie in alkalischer Lösung blaue Fluorescenz (T.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin (F., E.); beim Erhitzen mit Quecksilberacetat entstehen außerdem noch geringe Mengen Chinolin-carbonsäure-(8) (T.).

(Formel: CH_2, CH_2, CH_2, NH, HO_2C)

1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(8), Kairolin-carbonsäure-(8) $C_{11}H_{13}O_2N = HO_2C\cdot C_6H_3<{CH_2-CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(8) durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (O. FISCHER, ENDRES, *B.* 35, 2612). — Nadeln (aus Benzol). F: 218—219°.

1-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(8) $C_{12}H_{15}O_2N = HO_2C\cdot C_6H_3<{CH_2-CH_2 \atop N(C_2H_5)\cdot CH_2}$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 196—197° (O. F., E., *B.* 35, 2612).

1-Nitroso-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(8) $C_{10}H_{10}O_3N_2 = HO_2C\cdot C_6H_3<{CH_2-CH_2 \atop N(NO)\cdot CH_2}$. Tafeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca. 124° (O. F., E., *B.* 35, 2612).

7. ***1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(1), 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinaldinsäure*** $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: CH_2, CH_2, CH, NH, CO_2H)

N-Methyl-tetrahydroisochinaldinsäure-nitril, 2-Methyl-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{12}N_2 = C_6H_4<{CH_2-CH_2 \atop CH(CN)\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* (Aus 2-Methyl-3.4-dihydro-isochinoliniumjodid durch Einw. von Kaliumcyanid-Lösung PYMAN, *Soc.* 95, 1750). — Nadeln (aus Äther). F: 77—78° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

4. Carbonsäuren $C_{11}H_{13}O_2N$.

1. ***6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5 oder 7)*** $C_{11}H_{13}O_2N$, Formel I oder II.

I. (HO_2C, CH_3, CH_2, CH_2, NH, CH_2) II. (CH_3, HO_2C, CH_2, CH_2, NH, CH_2)

1-Acetyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5 oder 7) $C_{13}H_{15}O_3N = (HO_2C)(CH_3)C_6H_2<{CH_2-CH_2 \atop N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 1-Acetyl-6-methyl-5(oder 7)-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Bd. XXI, S. 298) durch Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in Natronlauge auf dem Wasserbad (KUNCKELL, *C.* 1910 II, 661). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 201°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther.

2. ***8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-5(oder 6 oder 7)*** $C_{11}H_{13}O_2N$, Formel III oder IV oder V.

III. (HO_2C, CH_2, CH_2, NH, CH_2, CH_3) IV. (HO_2C, CH_2, CH_2, NH, CH_2, CH_3) V. (HO_2C, CH_2, CH_2, NH, CH_2, CH_3)

1-Acetyl-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-5(oder 6 oder 7) $C_{12}H_{15}O_3N = (HO_2C)(CH_3)C_6H_2 \langle {CH_2 — CH_2 \atop N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2} \rangle$. *B.* Aus 1-Acetyl-8-methyl-5(oder 6 oder 7)-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Bd. XXI, S. 299) durch Einw. von Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (KUNCKELL, *C.* 1910 II, 662). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 108°. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Äther.

5. Carbonsäuren $C_{12}H_{15}O_2N$.

1. *β-[1.2.3.4-Tetrahydro-chinolyl-(2)]-propionsäure* $C_{12}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-[Chinolyl-(2)]-acrylsäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (KOENIGS, *B.* 33, 221). — Harzige Masse. — Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung oder beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in das Lactam der β-[1.2.3.4-Tetrahydro-chinolyl-(2)]-propionsäure (Bd. XXI, S. 319) über. Gibt in verdünnter wäßriger oder mineralsaurer Lösung mit Kaliumdichromat und mit Eisenchlorid dunkelrote Färbungen.

$C_6H_4 \langle {CH_2 — CH_2 \atop NH — CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$

β-[1-Nitroso-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-propionsäure $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4 \langle {CH_2 — CH_2 \atop N(NO) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$. Prismen (aus Äther oder Alkohol), Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 116—117° (Zers.) (KOENIGS, *B.* 33, 222). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser. Löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe.

2. *β-[1.2.3.4-Tetrahydro-chinolyl-(4)]-propionsäure* $C_{12}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-[Chinolyl-(4)]-propionsäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (KOENIGS, MÜLLER, *B.* 37, 1339). — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle (aus Methanol oder absol. Alkohol). F: 217—218°.

$C_6H_4 \langle {CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H) — CH_2 \atop NH — CH_2}$

β-[1-Nitroso-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-propionsäure $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4 \langle {CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \atop N(NO) — CH_2}$. Gelbliche Würfel (aus Äther). F: 121—122° (Zers.) (KOENIGS, MÜLLER, *B.* 37, 1340). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $Ca(C_{12}H_{13}O_3N_2)_2$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser).

6. Carbonsäuren $C_{14}H_{19}O_2N$.

1. *2.4-Dimethyl-7-isopropyl-6.7(?)-dihydro-indol-carbonsäure-(3)*, „β-2-Methyl-camphenpyrrol-carbonsäure-(3)" $C_{14}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-2-Methyl-camphenpyrrol-carbonsäure-(3) (s. u.) durch Erwärmen mit 40%iger Schwefelsäure (DUDEN, HEYNSIUS, *B.* 34, 3058). Durch Kochen des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (D., TREFF, *A.* 313, 51). — Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei 195°; F: 210° (Zers.) (D., T.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (D., T.); 6 Teile lösen sich in 10 Tln. Äther bei Zimmertemperatur (D., H.). — Das Natriumsalz gibt bei der Destillation mit Kalk β-2-Methyl-camphenpyrrol und γ-2-Methyl-camphenpyrrol (Bd. XX, S. 301) (D., T.).

$HC{=}C(CH_3)—C—C \cdot CO_2H;\ H_2C—CH[(CH_3)_2CH]—C—NH—C \cdot CH_3$ (?)

Äthylester $C_{16}H_{23}O_2N = NC_{12}H_{18} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-2-Methyl-camphenpyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 61) durch Erhitzen mit 40%iger Schwefelsäure (DUDEN, TREFF, *A.* 313, 50). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. *5-Methyl-[bornyleno-3′.2′:2.3-pyrrol]-carbonsäure-(4)*[1], *2.4-Dimethyl-4.7-isopropyliden-4.5.6.7-tetrahydro-indol-carbonsäure-(3)*, „α-2-Methyl-camphenpyrrol-carbonsäure-(3)" $C_{14}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester (S. 61) durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (DUDEN, HEYNSIUS, *B.* 34, 3058). — Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 230°; F: ca. 246° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, mäßig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; 0,5 Tle. lösen sich in 100 Tln. Äther bei Zimmertemperatur. — Lagert sich beim Erwärmen mit 40%iger Schwefelsäure in β-2-Methyl-camphenpyrrol-carbonsäure-(3) (s. o.) um. Liefert bei der Vakuumdestillation α-2-Methyl-camphenpyrrol (Bd. XX, S. 302).

$H_2C—C(CH_3)—C—C \cdot CO_2H;\ C(CH_3)_2;\ H_2C—CH—C—NH—C \cdot CH_3$

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Äthylester $C_{16}H_{23}O_2N = NC_{13}H_{18}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-[Campheryl-(3)-imino]-buttersäureäthylester (Bd. XIV, S. 16) durch Behandeln mit 1 Mol alkoh. Natriumäthylat-Lösung bei Zimmertemperatur und Kochen des hierbei erhaltenen Zwischenprodukts mit Alkohol (Duden, Treff, *A.* **313**, 47). — Blättchen (aus Eisessig). F: 198°. Kp: 330° (geringe Zersetzung). Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 2.4-Dimethyl-4.7-isopropyliden-2.3.4.5.6.7-hexahydro-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 55) (D., Tr., *A.* **313**, 54). Geht beim Erhitzen mit 40%iger Schwefelsäure in β-2-Methyl-camphenpyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 60) über (D., Tr.). Läßt sich durch Kochen mit alkoh. Alkalilauge nur schwer verseifen (D., Tr.; D., Heynsius, *B.* **34**, 3058); beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 125° erhält man neben der Säure eine Base $C_{13}H_{21}ON$ (Krystalle; F: 136°), deren Pikrat bei 141—142° schmilzt (D., Tr.).

N-Acetylderivat des Äthylesters $C_{18}H_{25}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NC_{13}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-2-Methyl-camphenpyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester durch Kochen mit Acetanhydrid (Duden, Treff, *A.* **313**, 48). — Blättchen (aus Ligroin). F: 63—64°.

N-Nitrosoderivat des Äthylesters $C_{16}H_{22}O_3N_2 = ON\cdot NC_{13}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nädelchen (aus Ligroin). F: 126—127° (Duden, Treff, *A.* **313**, 49).

6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_9H_7O_2N$.

1. *Indol-carbonsäure-(2), Indol-α-carbonsäure* $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure mit Zinkstaub und siedender Essigsäure (Reissert, *B.* **30**, 1045). Der nicht näher beschriebene Indol-α-carbonsäure-äthylester (Prismen aus Alkohol) entsteht neben geringen Mengen der freien Säure beim Erhitzen der höherschmelzenden Form des Brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazons mit der gleichen Gewichtsmenge Zinkchlorid auf 195°; man verseift den Ester durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (E. Fischer, *B.* **19**, 1567; *A.* **236**, 142; Höchster Farbw., D. R. P. 38784; *Frdl.* **1**, 154). Indol-α-carbonsäure entsteht in sehr geringer Menge neben Indol-β-carbonsäure beim Erhitzen von Indol mit Natrium im Kohlendioxyd-Strom auf 230—250° und zuletzt auf 300° (Zatti, Ferratini, *B.* **23**, 2296; *G.* **20**, 707). Indol-α-carbonsäure entsteht beim Schmelzen von 2-Methyl-indol (Ciamician, Zatti, *B.* **21**, 1930; *G.* **18**, 387), 1-Acetyl-2-methyl-indol (Magnanini, *B.* **21**, 1938; *G.* **18**, 98) oder 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol (Zanetti, *B.* **26**, 2007; *G.* **23** II, 297) mit Kaliumhydroxyd. Aus N-Oxy-indol-α-carbonsäure oder N-Methoxy-indol-α-carbonsäure durch Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig oder mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (R., *B.* **29**, 655, 656).

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{NH}>C\cdot CO_2H$

Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Benzol). F: 204° (Angeli, *G.* **22** II, 17), 203—204° (Ciamician, Zatti, *B.* **21**, 1931; *G.* **18**, 389; Reissert, *B.* **30**, 1045), 200—201° (geringe Zersetzung) (Fischer, *A.* **236**, 144). Destilliert bei raschem Erhitzen ziemlich unzersetzt (F., *A.* **236**, 144). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in heißem Benzol, schwer in kaltem Wasser (F., *A.* **236**, 144), unlöslich in Petroläther (C., Zatti, *G.* **18**, 389); leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak (F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,77\times10^{-4}$ (Angeli, *G.* **22** II, 17). — Indol-α-carbonsäure liefert beim Erhitzen für sich auf ca. 230° oder beim Erhitzen mit Wasser auf 200° Indol und andere Produkte (F., *A.* **236**, 144). Auch beim Erhitzen des Calciumsalzes mit Calciumhydroxyd entsteht Indol (C., Zatti, *B.* **22**, 1976; *G.* **20**, 85). Indol-α-carbonsäure gibt bei Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig gelbe Krystalle, die sich mit roter Farbe in Alkalilauge lösen (F., *A.* **236**, 145). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3602) (C., Zatti, *B.* **21**, 1932; *G.* **18**, 391; R., *B.* **29**, 656). Beim Erhitzen von Indol-α-carbonsäure mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° erhält man geringe Mengen 3-Acetyl-indol und 1.3-Diacetyl-indol (C., Zatti, *B.* **21**, 1933; *G.* **18**, 392, 406; Zatti, *B.* **22**, 662; *G.* **19**, 108). — Verhalten von Indol-α-carbonsäure im Organismus des Hundes: Porcher, Hervieux, *C. r.* **145**, 347. — Indol-α-carbonsäure gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine rotbraune Färbung und schließlich einen rotbraunen Niederschlag (C., Zatti, *B.* **21**, 1931; *G.* **18**, 390). Liefert mit Isatin und konz. Schwefelsäure eine violettrote Färbung (C., Zatti, *B.* **21**, 1931; *G.* **18**, 390). Gibt keine Fichtenspan-Reaktion (F., *A.* **236**, 145). — $AgC_9H_6O_2N$. Weißer Niederschlag (C., Zatti, *B.* **21**, 1931; *G.* **18**, 389). — **Bariumsalz.** Blättchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (F., *A.* **236**, 145). — **Pikrat.** Goldgelbe Nadeln (aus Äther) (F., *A.* **236** 145).

[Formel: C_6H_4-Ring–CH=C–CO–N–Ring C_6H_4; –N–CO–C=CH–]

Methylester $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<{CH \atop NH}>C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Indol-α-carbonsäure mit Methyljodid im Rohr auf 100° (Ciamician, Zatti, *B.* **21**, 1931; *G.* **18**, 389). Durch Sättigen einer Lösung von Indol-α-carbonsäure in Methanol mit Chlorwasserstoff bei 0° (C., Z.). Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) Brenztraubensäuremethylester-phenylhydrazon mit Zinkchlorid auf 195° (E. Fischer, *B.* **19**, 1567; *A.* **236**, 141, 142). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 151—152° (C., Z.).

Hydrazid $C_9H_9ON_3 = C_6H_4<{CH \atop NH}>C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Indol-α-carbonsäuremethylester beim Behandeln mit Hydrazin (Piccinini, Salmoni, *G.* **32** I, 252). — Blättchen (aus Alkohol). F: 241°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure und Essigsäure. — Reduziert wäßr. Silbernitrat-Lösung.

Azid $C_9H_6ON_4 = C_6H_4<{CH \atop NH}>C\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln einer Suspension von Indol-α-carbonsäure-hydrazid in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit oder Kaliumnitrit (P., S., *G.* **32** I, 253). — Blättchen. Zersetzt sich heftig bei 140°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Alkohol [Indolyl-(2)]-urethan.

N-Methyl-indol-α-carbonsäure $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<{CH \atop N(CH_3)}\gg C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Brenztraubensäure-methylphenylhydrazon mit 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (E. Fischer, Jourdan, *B.* **16**, 2245; E. F., Hess, *B.* **17**, 561). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkalien und Ammoniak (F., H.). — Destilliert bei raschem Erhitzen teilweise unzersetzt; bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt entsteht N-Methyl-indol (F., H.). Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung schon in der Kälte (F., H.). Wird durch Natriumamalgam nicht reduziert (F., H.). Gibt beim Behandeln mit überschüssiger Natriumhypochlorit-Lösung 1-Methyl-3.3-dichlor-oxindol (Colman, *A.* **248**, 116). — Löst sich in konz. Mineralsäuren mit roter Farbe (F., H.).

N-Äthyl-indol-α-carbonsäure $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4<{CH \atop N(C_2H_5)}\gg C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Brenztraubensäure-äthylphenylhydrazon, erhalten aus α-Äthyl-phenylhydrazin und Brenztraubensäure in verd. Salzsäure, mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (E. Fischer, Hess, *B.* **17**, 565; Michaelis, *B.* **30**, 2811). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 183° (F., H.; M.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol; ist in heißem Wasser und heißem Ligroin viel leichter löslich als N-Methyl-indol-α-carbonsäure (F., H.). — Bei längerem Erhitzen auf 190—195° entsteht N-Äthyl-indol (F., H.; M.). Beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung unter Kühlung entsteht 1-Äthyl-3.3-dichloroxindol (M.).

N-Propyl-indol-α-carbonsäure $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4<{CH \atop N(CH_2\cdot C_2H_5)}\gg C\cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (M., *B.* **30**, 2815). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Sublimiert bei höherer Temperatur und zerfällt dann in N-Propyl-indol und Kohlendioxyd.

N-Isopropyl-indol-α-carbonsäure $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4<{CH \atop N[CH(CH_3)_2]}\gg C\cdot CO_2H$. *B.* Analog N-Äthyl-indol-α-carbonsäure (s. o.) (M., *B.* **30**, 2818). — F: 183°.

N-Isobutyl-indol-α-carbonsäure $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_4<{CH \atop N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}\gg C\cdot CO_2H$. *B.* Analog N-Äthyl-indol-α-carbonsäure (s. o.) (M., *B.* **30**, 2820). — Nadeln. F: 152°.

N-Isoamyl-indol-α-carbonsäure $C_{14}H_{17}O_2N = C_6H_4<{CH \atop N(C_5H_{11})}\gg C\cdot CO_2H$. *B.* Analog N-Äthyl-indol-α-carbonsäure (s. o.) (M., *B.* **30**, 2821). — F: 122°.

N-Allyl-indol-α-carbonsäure $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_4<{CH \atop N(CH_2\cdot CH:CH_2)}\gg C\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure-allylphenylhydrazon, erhalten aus α-Allyl-phenylhydrazin und Brenztraubensäure in verd. Essigsäure, durch Erwärmen mit 20%iger Salzsäure (Michaelis, Luxembourg, *B.* **26**, 2176). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 182°. Beginnt bei 120° zu sublimieren. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Wasser. — Beim Erhitzen über 185° entsteht N-Allyl-indol. — $Ba(C_{12}H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

N-Phenyl-indol-α-carbonsäure $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4<{CH \atop N(C_6H_5)}\gg C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Brenztraubensäure-diphenylhydrazon in Eisessig mit rauchender

Salzsäure auf dem Wasserbad (E. FISCHER, HESS, *B.* **17**, 567). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°; sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Äther und Alkohol (F., H.). — Liefert beim Erhitzen auf 200—210° N-Phenyl-indol (F., H.; PFÜLF, *A.* **239**, 221). Gibt beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Natronlauge N-Phenyl-isatin (PF.).

N-Benzyl-indol-α-carbonsäure $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}>C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Brenztraubensäure-phenylbenzylhydrazon, erhalten aus α-Benzyl-phenylhydrazin und Brenztraubensäure, mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (ANTRICK, *A.* **227**, 362). — Nadeln (aus Eisessig). F: 195° (Zers.). Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform und Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzol. — Liefert beim Erhitzen auf 200—205° N-Benzyl-indol. Gibt beim Behandeln mit Natrium-hypochlorit-Lösung und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Natron-lauge N-Benzyl-isatin.

N-Oxy-indol-α-carbonsäure $C_9H_7O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(OH)}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-benzylmalonsäure beim Behandeln mit Ammoniumsulfid oder beim Kochen mit Natronlauge; Reinigung über das Calciumsalz (REISSERT, *B.* **29**, 646). Beim Schütteln von 2-Nitro-phenyl-brenztraubensäure mit Natriumamalgam und Wasser (R., *B.* **30**, 1045). — Fast farblose Prismen (aus wäßr. Aceton). F: 159,5° (Zers.) (R., *B.* **29**, 647). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Chloroform, Ligroin und Benzol (R., *B.* **29**, 647). — Färbt sich in reinem Zustand sowohl beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß wie auch in wäßr. Lösung allmählich grün (R., *B.* **29**, 647). Reduziert heiße FEHLINGsche Lösung (R., *B.* **29**, 648). Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Indoxin (s. u.) (R., *B.* **29**, 660). Gibt beim Kochen mit Chromtrioxyd + Essigsäure Isatin (R., *B.* **29**, 657). Liefert beim Oxydieren mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung unter Kühlung o.o′-Azoxybenzoesäure (R., *B.* **29**, 656). Beim Stehenlassen der Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht Indigo (R., *B.* **30**, 1046). Beim Reduzieren mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Indol-α-carbonsäure (R., *B.* **29**, 655). Durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure erhält man N-Nitro-indol-α-carbonsäure (R., *B.* **29**, 661). N-Oxy-indol-α-carbonsäure liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure N-Oxy-indol-α-carbonsäure-methylester; beim Kochen mit 2 Mol Natriummethylat-Lösung und 2 Mol Methyljodid entsteht N-Methoxy-indol-α-carbonsäure (R., *B.* **29**, 648, 651). Beim Behandeln mit Acetanhydrid bei Zimmer-temperatur erhält man N-Acetoxy-indol-α-carbonsäure und Essigsäure-[N-acetoxy-indol-α-carbonsäure]-anhydrid (S. 64) (R., *B.* **29**, 650). — N-Oxy-indol-α-carbonsäure gibt mit konz. Ammoniak eine kirschrote Färbung; mit Chlorkalk, Bromwasser oder Ferrichlorid erhält man blaue Färbungen; mit Alkalilaugen oder Ammoniak entsteht an der Luft erst eine smaragdgrüne, dann eine blaue Färbung (R., *B.* **29**, 647, 648). — Salze: R., *B.* **29**, 648.

Verbindung $C_{18}H_{12}O_4N_2$(?), Indoxin. *B.* Aus N-Oxy-indol-α-carbonsäure beim Erwärmen mit verd. Wasserstoffperoxyd (REISSERT, *B.* **29**, 660). Beim Schütteln von Essigsäure-[N-acetoxy-indol-α-carbonsäure]-anhydrid mit 33%iger Natronlauge (R.). — Blaue, kupferglänzende Nädelchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 223°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Eisessig und Ligroin; leicht löslich in Alkalilaugen mit smaragdgrüner Farbe; löslich in Ammoniak; unlöslich in Salzsäure.

N-Methoxy-indol-α-carbonsäure $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(O\cdot CH_3)}>C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-Oxy-indol-α-carbonsäure mit 2 Mol Natriummethylat-Lösung und 2 Mol Methyljodid (REISSERT, *B.* **29**, 652). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 185° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Benzol, löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Ligroin und Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd + Eisessig N-Methoxy-isatin. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Indol-α-carbonsäure. Beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig erhält man 1-Methoxy-3-brom-indol-carbonsäure-(2). — Salze: R.

N-Acetoxy-indol-α-carbonsäure $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(O\cdot CO\cdot CH_3)}>C\cdot CO_2H$. *B.* Neben Essigsäure-[N-acetoxy-indol-α-carbonsäure]-anhydrid beim Behandeln von N-Oxy-indol-α-carbonsäure mit Acetanhydrid bei Zimmertemperatur (REISSERT, *B.* **29**, 651). — Nädelchen (aus wäßr. Aceton). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Wasser. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt. Beim Behandeln mit Natronlauge entstehen N-Oxy-indol-α-carbonsäure und Essigsäure.

N-Benzoyloxy-indol-α-carbonsäure $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von N-Oxy-indol-α-carbonsäure mit 1 Mol Benzoylchlorid und 2 Mol Natronlauge (REISSERT, *B.* **29**, 649). — Krystalle (aus Benzol). F: 151° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Aceton, heißem Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Ligroin und Wasser.

N-Oxy-indol-α-carbonsäure-methylester $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(OH)}{>}C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Oxy-indol-α-carbonsäure und methylalkoholischer Salzsäure (REISSERT, *B.* **29**, 648). — Angenehm riechende Nadeln. F: 100—101°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Essigsäure eine Verbindung $C_{10}H_9O_3N$(?) (s. u.) und eine aus Eisessig in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung [F: 224—225°; sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe], die beim Lösen in Natronlauge in N-Nitro-indol-α-carbonsäure, beim Kochen mit Schwefelammonium-Lösung in N-Amino-indol-α-carbonsäure-methylester(?) (s. u.) übergeht.

Verbindung $C_{10}H_9O_3N$(?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Fast farblose Nadeln (aus wäßr. Aceton). Wird beim Erhitzen erst rot, dann farblos und schmilzt nicht bis 285° (R., *B.* **29**, 664). Löslich in Alkalilauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

N-Methoxy-indol-α-carbonsäure-methylester $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(O\cdot CH_3)}{>}C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methoxy-indol-α-carbonsäure und methylalkoholischer Salzsäure (R., *B.* **29**, 653). Beim Kochen äquimolekularer Mengen von N-Oxy-indol-α-carbonsäure-methylester, Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (R.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 68°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N-Oxy-indol-α-carbonsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(OH)}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Oxy-indol-α-carbonsäure und alkoh. Salzsäure (R., *B.* **29**, 649). — Prismen (aus Ligroin). F: ca. 65°. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe.

Essigsäure-[N-acetoxy-indol-α-carbonsäure]-anhydrid $C_{13}H_{11}O_5N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(O\cdot CO\cdot CH_3)}{>}C\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben N-Acetoxy-indol-α-carbonsäure beim Behandeln von N-Oxy-indol-α-carbonsäure mit Acetanhydrid bei Zimmertemperatur (R., *B.* **29**, 650). — Nadeln (aus Ligroin oder wäßr. Aceton). F: 107°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Ligroin. — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Beim schwachen Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht N-Oxy-indol-α-carbonsäure; beim Schütteln mit 33%iger Natronlauge erhält man Indoxin (S. 63).

N-Methoxy-indol-α-carbonsäure-chlorid $C_{10}H_8O_2NCl = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(O\cdot CH_3)}{>}C\cdot COCl$. *B.* Aus N-Methoxy-indol-α-carbonsäure beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid + Phosphorpentachlorid (REISSERT, *B.* **29**, 653). — Nadeln (aus Ligroin). F: 61°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N-Methoxy-indol-α-carbonsäure-amid $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(O\cdot CH_3)}{>}C\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von N-Methoxy-indol-α-carbonsäure-chlorid mit Ammoniak (R., *B.* **29**, 654). — Blättchen (aus Wasser). F: 108°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Wasser; löslich in konz. Mineralsäuren. — Beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Chloroform entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 175° [Prismen (aus Alkohol)].

N-Nitro-indol-α-carbonsäure $C_9H_6O_4N_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(NO_2)}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von N-Oxy-indol-α-carbonsäure mit Natriumnitrit und Salzsäure (REISSERT, *B.* **29**, 661). Entsteht neben anderen Produkten beim Umsetzen von N-Oxy-indol-α-carbonsäure-methylester mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Essigsäure und Lösen der entstandenen Verbindung vom Schmelzpunkt 224—225° in Natronlauge (R., *B.* **29**, 663). — Gelbes Krystallpulver (aus Methanol). F: 189° (Zers.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonaten und konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Kochen.

N-Amino-indol-α-carbonsäure-methylester(?) $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(NH_2)}{>}C\cdot CO_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Neben anderen Produkten beim Umsetzen von N-Oxy-indol-α-carbonsäure-methylester mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Essigsäure und Kochen der entstandenen Verbindung vom Schmelzpunkt 224—225° mit Schwefelammonium-Lösung (R., *B.* **29**, 663). — Krystalle. F: 136°.

1-Methoxy-3-brom-indol-carbonsäure-(2) $C_{10}H_8O_3NBr = C_6H_4<\underset{N(O\cdot CH_3)}{\overset{CBr}{}}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol N-Methoxy-indol-α-carbonsäure beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig (REISSERT, *B.* **29**, 654). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Sehr schwer löslich in Ligroin und Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, leicht in Chloroform, sehr leicht in Äther. — Liefert beim Oxydieren mit Chromtrioxyd + Eisessig N-Methoxy-isatin (?).

3-Nitro-indol-carbonsäure-(2) $C_9H_6O_4N_2 = C_6H_4<\underset{NH}{\overset{C(NO_2)}{}}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-2-methyl-indol (ANGELICO, VELARDI, *R. A. L.* [5] **13 I**, 243; *G.* **34 II**, 65) oder 3-Nitroso-2-methyl-indol (A., V., *G.* **34 II**, 66) bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung. — Gelbe Blättchen (aus Xylol). F: 230° (Zers.). — Beim Erhitzen auf 240° entsteht 3-Nitro-indol.

2. ***Indol-carbonsäure-(3), Indol-β-carbonsäure*** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen Indol-carbonsäure-(2) beim Erhitzen von Indol mit Natrium im Kohlendioxyd-Strom auf 230—250° und zuletzt auf 300° (ZATTI, FERRATINI, *B.* **23**, 2296; *G.* **20**, 707), beim Schmelzen von Skatol mit Kaliumhydroxyd (CIAMICIAN, Z., *B.* **21**, 1933; *G.* **18**, 392). Durch Oxydation von Indol-aldehyd-(3) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei 50—60° (ELLINGER, *B.* **39**, 2519). — Krystallpulver (aus Essigester + Petroläther) oder Blättchen (aus wäßr. Aceton). Schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 218° (Zers.) (Z., F.; E.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; löslich in Alkohol, Äther und Essigester, schwer löslich in siedendem Wasser und Benzol, fast unlöslich in Petroläther (C., Z.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $5,6\times10^{-6}$ (ANGELI, *G.* **22 II**, 17). — Liefert bei raschem Erhitzen (C., Z.; E.) oder beim Kochen mit Wasser (C., Z.) Indol. — Gibt mit wäßr. Ferrichlorid-Lösung eine dunkelbraune, mit Isatin und Schwefelsäure eine violettbraune Färbung (C., Z.). — $AgC_9H_6O_2N$. Weißer Niederschlag (C., Z.).

Methylester $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<\underset{NH}{\overset{C(CO_2\cdot CH_3)}{}}>CH$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Indol-carbonsäure-(3) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (ZATTI, FERRATINI, *B.* **23**, 2297; *G.* **20**, 708). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—148°.

2. Carbonsäuren $C_{10}H_9O_2N$.

1. ***1.2-Dihydro-chinolin-carbonsäure-(2), 1.2-Dihydro-chinaldinsäure*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1-Benzoyl-1.2-dihydro-chinaldinsäure-nitril, 1-Benzoyl-2-cyan-1.2-dihydro-chinolin $C_{17}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\underset{N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CN}{\overset{CH=CH}{}}$. *B.* Beim Schütteln von Chinolin mit Kaliumcyanid-Lösung und Benzoylchlorid (REISSERT, *B.* **38**, 1610). Aus Chinolin, Blausäure und Benzoylchlorid (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* **40**, 3737 Anm. 2). — Prismen (aus Alkohol). F: 154—155° (R.; D., K.). Leicht löslich in heißem Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigester und Benzol, ziemlich schwer in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Äther, Ligroin, Benzin und Wasser (R.). — Beim Behandeln mit 36%iger Salzsäure bei Zimmertemperatur erhält man Benzaldehyd, Chinaldinsäure, Chinaldinsäure-desylester und Chinaldinsäure-amid (R.).

2. ***1.4(?)-Dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), 1.4(?)-Dihydro-cinchoninsäure*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-1.4(?)-dihydro-cinchoninsäure-nitril, 1-Methyl-4-cyan-1.4(?)-dihydro-chinolin $C_{11}H_{10}N_2 = C_6H_4<\underset{N(CH_3)-CH}{\overset{CH(CN)\cdot CH}{}}$ (?). *B.* Bei Zusatz von Kaliumcyanid-Lösung zu einer mit Äther überschichteten wäßrigen Lösung von Chinolinjodmethylat (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 3780). — Nach Blausäure riechende Nadeln. F: 80° (unkorr.). Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton und Benzol, leicht in Alkohol, löslich in Äther und Ligroin; leicht löslich in konz. Mineralsäuren, kaum in verd. Mineralsäuren. — Zersetzt sich nach einiger Zeit an der Luft. Läßt sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren. Einw. von Luft auf Lösungen in konz. Mineralsäuren: K., A. Liefert bei der Einw. von Luft oder Sauerstoff auf die Lösung in Alkohol in Gegenwart von

Platin-Asbest 1-Methyl-4-cyan-chinolon-(2). Gibt mit Pikrinsäure in Alkohol + Äther N-Methyl-chinolinium-pikrat, eine Verbindung vom Schmelzpunkt 209—210° und andere Produkte.

1-Äthyl-1.4(?)-dihydro-cinchoninsäure-nitril, 1-Äthyl-4-cyan-1.4(?)-dihydro-chinolin $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(CN)\cdot CH}_{N(C_2H_5)\cdot CH}$ (?). *B.* Bei Zusatz von Kaliumcyanid-Lösung zu einer mit Äther überschichteten wäßrigen Lösung von Chinolin-jodäthylat (Kaufmann, Albertini, *B.* **42**, 3780). — Nadeln. F: 26°. — Oxydiert sich sehr schnell an der Luft. Bei der Einw. von Sauerstoff auf die Lösung in Alkohol bei Gegenwart von Platin-Asbest entsteht 1-Äthyl-4-cyan-chinolon-(2).

3. ***1.2-Dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), 1.2-Dihydro-cinchoninsäure*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-1.2-dihydro-cinchoninsäure $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4\langle{}^{C(CO_2H):CH}_{N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Entsteht neben 1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) bei der Einw. von konz. Natronlauge auf Cinchoninsäure-chlormethylat bei Zimmertemperatur (Roser, *A.* **282**, 364). — Unbeständige, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser; die Lösungen zersetzen sich beim Kochen; leicht löslich in Salzsäure, löslich in überschüssiger Soda-Lösung mit gelber Farbe. — Verhalten beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure: R.

4. ***1.2-Dihydro-isochinolin-carbonsäure-(1), 1.2-Dihydro-isochinaldinsäure*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

2-Benzoyl-1.2-dihydro-isochinaldinsäure-nitril, 2-Benzoyl-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin $C_{17}H_{12}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH=\!=CH}_{CH(CN)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Schütteln von Isochinolin mit Kaliumcyanid-Lösung und Benzoylchlorid (Reissert, *B.* **38**, 3427). — Prismen (aus Alkohol). F: 125—126°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, leicht in Eisessig, heißem Alkohol und Methylalkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin und Benzin, kaum in Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol. Liefert beim Behandeln mit 36%iger Salzsäure bei Zimmertemperatur Benzaldehyd, Isochinaldinsäure, Isochinaldinsäure-amid, eine Verbindung vom Schmelzpunkt 151° und eine Verbindung $C_{34}H_{23}ON_3$ vom Schmelzpunkt 123—124°.

5. ***[Indolyl-(3)]-essigsäure, β-Indolylessigsäure, Skatol-ω-carbonsäure*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *V.* Kommt im Harn vieler gesunder und kranker Menschen vor (Nencki, Sieber, *J. pr.* [2] **26**, 333; E. Salkowski, *H.* **9**, 32; Rosin, *C.* **1893** I, 487; *Fr.* **32**, 516; Herter, *J. biol. Chem.* **4**, 239, 253; *C.* **1908** I, 1297, 1985). In einem Fall konnte β-Indolylessigsäure auch im Darminhalt eines an intestinaler Gärung leidenden Patienten nachgewiesen werden (H., *J. biol. Chem.* **4**, 256). — *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Fäulnis von Fleisch, Serumalbumin, Fibrin, Pankreaspepton (E. Salkowski, H. Salkowski, *B.* **13**, 191, 2217; E. S., *H.* **9**, 9) und Tryptophan (Hopkins, Cole, *C.* **1903** II, 1011). Man setzt (nicht näher beschriebenen) β-Formyl-propionsäure-methylester mit Phenylhydrazin um, kocht das entstandene Phenylhydrazon mit alkoh. Schwefelsäure und verseift das Reaktionsprodukt mit siedender alkoholischer Kalilauge (Ellinger, *B.* **37**, 1806). Man kocht das Phenylhydrazon des β-Formyl-propionsäure-phenylhydrazids (Bd. XV, S. 345) mit alkoh. Schwefelsäure (E.). — Blättchen (aus Benzol). F: 164° (E. S., *H.* **9**, 14), 165° (E.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Benzol, sehr schwer in Wasser (E. S.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Skatol (E. S., H. S., *B.* **13**, 193; E. S., *H.* **9**, 14; E.). — Verhalten von β-Indolylessigsäure im Organismus des Kaninchens: E. S., *H.* **9**, 28, 31. — β-Indolylessigsäure gibt in stark verdünnter wäßriger Lösung beim Kochen mit Salzsäure und wenig Ferrichlorid eine violette Färbung (E. S., *H.* **9**, 16, 25). Die stark verdünnte wäßrige Lösung gibt beim Versetzen mit dem gleichen Volum konz. Salzsäure und einigen Tropfen einer 1—2%igen Chlorkalk-Lösung eine purpurrote Färbung (E. S., *H.* **9**, 25). Beim Versetzen einer β-Indolylessigsäure enthaltenden Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure (D: 1,2) und einigen Tropfen einer verdünnten wäßrigen Alkalinitrit-Lösung entsteht je nach der Konzentration eine rote Färbung bezw. ein roter Niederschlag (Urorosein, S. 67); zur Ausführung der Reaktion mit Harn genügt oft schon das Ansäuern mit einer starken Säure (N., S.; E. S.; R.; Staal, *H.* **46**, 246), da in vielen Fällen salpetrige Säure im Harn infolge bakterieller Tätigkeit vorhanden ist (H., *C.* **1908** I, 1297). — $AgC_{10}H_8O_2N$ (E. S., *H.* **9**, 14).

Urorosein. Zur Konstitution vgl. ELLINGER, FLAMAND, *H.* **62**, 285. Urorosein ist nach PORCHER, HERVIEUX (*H.* **45**, 494) sowie nach STAAL (*H.* **46**, 258, 262) mit Skatolrot (Bd. XX, S. 316) identisch, während es nach HERTER (*C.* **1908** I, 1297) davon verschieden ist. Urorosein kann dem angesäuerten Harn durch Amylalkohol oder Essigester entzogen werden, nicht aber durch Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol; die Lösung in Amylalkohol ist rosa und zeigt einen Absorptionsstreifen bei 557 mμ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **26**, 334; E. SALKOWSKI, *H.* **9**, 24; ROSIN, *C.* **1893** I, 487). Urorosein löst sich in Ammoniak und Alkalicarbonaten zu farblosen oder gelblichen Lösungen (N., S.; R., *Fr.* **32**, 516). Es läßt sich auf der Wollfaser fixieren (N., S.).

N-Methyl-β-indolylessigsäure, N-Methyl-skatol-ω-carbonsäure $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4<\underset{N(CH_3)}{\overset{C(CH_2\cdot CO_2H)}{}}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-indol mit Diazoessigester auf 200° und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (PICCININI, *R. A. L.* [5] **8** I, 315). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 128—129°. Löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser. — Beim Erhitzen auf 200—220° entsteht 1.3-Dimethyl-indol. — $AgC_{11}H_{10}O_2N$. Krystallpulver. — Zersetzt sich beim Erwärmen. — Pikrat. Dunkelrote Prismen. F: 173—174°.

6. ***3-Methyl-indol-carbonsäure-(2), Skatol-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt Propionylameisensäure-phenylhydrazon mit alkoh. Schwefelsäure und kocht den gewonnenen Äthylester mit alkoh. Kalilauge (WISLICENUS, ARNOLD, *B.* **20**, 3395; *A.* **246**, 334). Beim Überleiten von Kohlendioxyd über ein auf 230—240° erhitztes Gemisch aus Skatol und Natrium (CIAMICIAN, MAGNANINI, *B.* **21**, 1927; *G.* **18**, 60). Entsteht neben Skatol beim Kochen von N-[2-Acetyl-phenyl]-glycinäthylester mit Natriumdraht in Toluol (CAMPS, *B.* **32**, 3234). — Nadeln (aus Wasser), Nadeln und Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 163—164° (W., A.), 165—167° (CIA., M.), 166° (CA.), 167° (ANGELI, *G.* **22** II, 19). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin und Wasser (W., A.; CIA., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $4,7\times10^{-5}$ (ANG.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Wasser Skatol (W., A.). Verhalten beim Erhitzen mit Acetanhydrid: CIA., M. — 3-Methyl-indol-carbonsäure-(2) gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine purpurrote Lösung (CIA., M.). Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid in Wasser eine violette, in Alkohol eine rote Färbung (W., A.). — $AgC_{10}H_8O_2N$. Unlöslicher Niederschlag (W., A.).

(Formel: Benzolring — C·CH₃ ‖ C·CO₂H, NH)

Äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4<\underset{NH}{\overset{C(CH_3)}{}}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°; sehr leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (WISLICENUS, ARNOLD, *A.* **246**, 334).

7. ***2-Methyl-indol-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4—5-stündigem Überleiten von Kohlendioxyd über ein Gemisch aus 2-Methyl-indol und Natrium bei 230—300° (CIAMICIAN, MAGNANINI, *B.* **21**, 1926; *G.* **18**, 60). — Krystallpulver (aus Essigester). F: 176—177° (ANGELI, *G.* **22** II, 20), 176° (WALKER, *Am.* **14**, 578), 170—172° (C., M.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser (C., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $1,3\times10^{-6}$ (A.). — Beim Schmelzen, beim Kochen mit Wasser oder schneller beim Kochen mit Ammoniak entsteht 2-Methyl-indol (C., M.). — Gibt mit Ferrichlorid in verd. Lösung eine braune Färbung (C., M.). — $AgC_{10}H_8O_2N$. Krystallinischer Niederschlag (C., M.).

(Formel: Benzolring — C·CO₂H ‖ C·CH₃, NH)

Äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4<\underset{NH}{\overset{C(CO_2\cdot C_2H_5)}{}}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3) beim Erwärmen mit Äthyljodid auf dem Wasserbad (WALKER, *Am.* **14**, 578). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon bei Zimmertemperatur (NEF, *A.* **266**, 73; W., *Am.* **14**, 578) oder auf α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon bei —12° (W., *Am.* **16**, 435). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (W., *Am.* **14**, 578; **16**, 435), 134° (NEF; REISSERT, HELLER, *B.* **37**, 4378). — Bleibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge größtenteils unverändert (N.; W., *Am.* **14**, 578); beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 150° entsteht 2-Methyl-indol (N.). — Gibt mit Ferrichlorid keine Färbung (W., *Am.* **14**, 578).

1.2-Dimethyl-indol-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4<\underset{N(CH_3)}{\overset{C(CO_2H)}{}}>C\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Acetessigsäure-äthylester-methylphenylhydrazon mit der 5-fachen Menge Zinkchlorid erst auf dem Wasserbad, dann auf 150° und verseift den gewonnenen Äthylester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (DEGEN, *A.* **236**, 157). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 185°. Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Chloroform. — Beim Erhitzen auf 200—205° entsteht 1.2-Dimethyl-indol.

Äthylester $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_4{<}{C(CO_2\cdot C_2H_5) \atop N(CH_3)}{\gg}C\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 95° (DEGEN, *A.* **236**, 157). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroin.

1-Allyl-2-methyl-indol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{13}O_2N =$ $C_6H_4{<}{C(CO_2H) \atop N(CH_2\cdot CH:CH_2)}{\gg}C\cdot CH_3$. *B.* Man setzt Acetessigester mit α-Allyl-phenylhydrazin um, erhitzt das Reaktionsprodukt mit 10—15 Tln. Zinkchlorid erst im Wasserbad, dann auf 130° und verseift den entstandenen (nicht näher beschriebenen) Äthylester (Blättchen aus Äther) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **26**, 2178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leichter in heißem Alkohol. — Beim Erhitzen auf 170—180° entsteht 1-Allyl-2-methyl-indol.

8. ***5-Methyl-indol-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Brenztraubensäure-äthylester-p-tolylhydrazon mit der gleichen Gewichtsmenge Zinkchlorid auf 220° und verseift den entstandenen Äthylester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (RASCHEN, *A.* **239**, 225). — Nadeln (aus Wasser). F: 227—228° (unkorr.; Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. — Beim Erhitzen auf 235—240° entsteht 5-Methyl-indol.

$CH_3\cdot$ [Benzolring] —CH ; NH—C·CO_2H

Äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3{<}{CH \atop NH}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 158—160° (unkorr.) (R., *A.* **239**, 225).

1.5-Dimethyl-indol-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3{<}{CH \atop N(CH_3)}{\gg}C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Brenztraubensäure-[methyl-p-tolylhydrazon] mit 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (HEGEL, *A.* **232**, 216). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221° (Zers.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, löslich in warmem Chloroform, Eisessig und Benzol. — Liefert beim Erhitzen auf 220—230° 1.5-Dimethyl-indol. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Natriumhypochlorit-Lösung entsteht ein Produkt, das beim Kochen mit Wasser 1.5-Dimethyl-isatin liefert.

1-Äthyl-5-methyl-indol-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3{<}{CH \atop N(C_2H_5)}{\gg}C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Brenztraubensäure-[äthyl-p-tolylhydrazon] mit 10%iger Salzsäure oder besser mit Phosphorsäure (HEGEL, *A.* **232**, 218). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1-Äthyl-5-methyl-indol. Gibt beim Behandeln mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung ein Produkt, das beim Kochen mit Wasser 1-Äthyl-5-methyl-isatin liefert.

9. ***6-Methyl-indol-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylbrenztraubensäure bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (REISSERT, *B.* **30**, 1051). — Nadeln (aus Wasser). F: 217° (Zers.).

$CH_3\cdot$ [Benzolring] —CH ; NH—C·CO_2H

1-Oxy-6-methyl-indol-carbonsäure-(2) $C_{10}H_9O_3N = CH_3\cdot C_6H_3{<}{CH \atop N(OH)}{\gg}C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-methyl-phenylbrenztraubensäure mit Natriumamalgam und Wasser (REISSERT, *B.* **30**, 1052). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Blaßgraues Krystallpulver. F: 165°.

10. ***7-Methyl-indol-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Brenztraubensäure-äthylester-o-tolylhydrazon mit Zinkchlorid auf 220° und verseift den entstandenen Äthylester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (RASCHEN, *A.* **239**, 228). — Nadeln (aus Wasser). F: 170—171° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

[Benzolring] —CH ; NH—C·CO_2H ; CH_3

1.7-Dimethyl-indol-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3{<}{CH \atop N(CH_3)}{\gg}C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von (nicht näher beschriebenem) Brenztraubensäure-[methyl-o-tolylhydrazon] mit Phosphorsäure (D: 1,17) auf dem Wasserbad (HEGEL, *A.* **232**, 220). — Nadeln (aus Benzol). F: 209—210°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in heißem Ligroin.



3. Carbonsäuren $C_{11}H_{11}O_2N$.

1. *6-Methyl-1.4(?)-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-1.4(?)-dihydro-cinchoninsäure* $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1.6-Dimethyl-1.4(?)-dihydro-cinchoninsäure-nitril, 1.6-Dimethyl-4-cyan-1.4(?)-dihydro-chinolin $C_{12}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {CH(CN) \cdot CH \atop N(CH_3)-CH} \rangle$ (?). *B.* Bei Zusatz einer wäßr. Kaliumcyanid-Lösung zu einer mit Äther überschichteten wäßr. Lösung von 6-Methyl-chinolin-jodmethylat (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 3781). — Nadeln (aus Äther). F: 54°. — Oxydiert sich an der Luft zu 1.6-Dimethyl-4-cyan-chinolon-(2) unter teilweiser Verharzung.

2. *8-Methyl-1.4(?)-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Methyl-1.4(?)-dihydro-cinchoninsäure* $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1.8-Dimethyl-1.4(?)-dihydro-cinchoninsäure-nitril, 1.8-Dimethyl-4-cyan-1.4(?)-dihydro-chinolin $C_{12}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {CH(CN) \cdot CH \atop N(CH_3)-CH} \rangle$ (?). *B.* Bei Zusatz einer wäßr. Kaliumcyanid-Lösung zu einer mit Äther überschichteten wäßr. Lösung von 8-Methyl-chinolin-jodmethylat (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 3781). — Würfel. F: 79—80°. — Oxydiert sich an der Luft zu 1.8-Dimethyl-4-cyan-chinolon-(2). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak erst eine gelbe, dann eine violette Färbung.

3. *β-[Indolyl-(3)]-propionsäure, β-[β-Indolyl]-propionsäure, Skatol-ω-essigsäure* $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt rohe Glutaraldehydsäure mit Phenylhydrazin um und kocht das Reaktionsprodukt erst mit alkoh. Schwefelsäure und dann mit alkoh. Kalilauge (ELLINGER, *B.* **38**, 2887). Entsteht bei der Fäulnis von Eiweiß (NENCKI, *M.* **10**, 514; SALKOWSKI, *H.* **27**, 302) und von Tryptophan (HOPKINS, COLE, *C.* **1903** II, 1011). — Tafeln (aus Wasser). F: 134° (unkorr.) (N.; E.), 133—134° (S.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und verd. Essigsäure, schwer in kaltem Wasser (N.). — Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid-Lösung und etwas Salzsäure eine rote, bei sehr starker Verdünnung violette Färbung (N.).

β-[N-Nitroso-β-indolyl]-propionsäure, N-Nitroso-skatol-ω-essigsäure $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4 \langle {C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \atop N(NO)} \rangle CH$. *B.* Aus β-[Indolyl-(3)]-propionsäure und Kaliumnitrit in verd. Essigsäure unter Kühlung (NENCKI, *M.* **10**, 516). — Gelbe Nadeln. F: 135° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Ligroin. — Zersetzt sich leicht; verpufft beim Erhitzen. Beim Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure entsteht eine braunrote Verbindung, die sich in Alkalilauge mit blauer Farbe löst.

4. *α-[Indolyl-(2)]-propionsäure, α-[α-Indolyl]-propionsäure* $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_4 \langle {CH \atop NH} \rangle C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-Methyl-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon mit konz. Schwefelsäure bei —15° (WALKER, *Am.* **16**, 434). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

5. *α-[Indolyl-(3)]-propionsäure, α-[β-Indolyl]-propionsäure* $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt β-Formyl-isobuttersäure mit Phenylhydrazin um und kocht das Reaktionsprodukt erst mit alkoh. Schwefelsäure, dann mit alkoh. Kalilauge (ELLINGER, *B.* **38**, 2887). — Prismen. F: 107°. — Zersetzt sich beim Lösen in heißem Wasser teilweise.

6. *[2-Methyl-indolyl-(3)]-essigsäure* $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Lävulinsäure-phenylhydrazon mit Zinkchlorid auf 125° (E. FISCHER, *A.* **236**, 149), besser durch Erhitzen von Lävulinsäure-äthylester-phenylhydrazon mit Zinkchlorid auf 140° und Kochen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (F., *A.* **236**, 149). Man kocht das mit Alkohol angefeuchtete Diphenyltetrazan-Derivat des Lävulinsäurephenylhydrazids (Bd. XVI, S. 744) mit rauchender Salzsäure (VOLHARD, *A.* **267**, 109). Man erhitzt 2-Methyl-indol mit Diazoessigsäureäthylester auf 200° und verseift den entstandenen Äthylester mit

Kalilauge (PICCININI, *R. A. L.* [5] **8** I, 316). — Krystalle (aus Aceton). F: 195—197° (Zers.) (V.), 195—200° (Zers.) (F.), 104° (P.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser und Chloroform (F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,15\times10^{-5}$ (ANGELI, *G.* **22** II, 21). — Liefert beim Erhitzen auf 220—230° 2.3-Dimethyl-indol (F.; Höchster Farbw., D. R. P. 38784; *Frdl.* **1**, 151). Gibt die Fichtenspanreaktion nicht (F.). — Pikrat. Rotbraune Nadeln. F: 193—194° (P.).

[1.2-Dimethyl-indolyl-(3)]-essigsäure $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4{<}\substack{C(CH_2\cdot CO_2H)\\N(CH_3)}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Lävulinsäure-äthylester-methylphenylhydrazon mit Zinkchlorid erst auf dem Wasserbad, dann 5 Min. auf 150° und verseift den entstandenen Äthylester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (DEGEN, *A.* **236**, 159). — Blättchen (aus Äther + Alkohol). F: 188°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, viel leichter in heißem Alkohol und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen auf 210—215° 1.2.3-Trimethyl-indol. Gibt die Fichtenspanreaktion nicht.

7. ***3.3-Dimethyl-indolenin-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 3.3-Dimethyl-2-cyan-indolenin $C_{11}H_{10}N_2 = C_6H_4{<}\substack{C(CH_3)_2\\N}{>}C\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 3.3-Dimethyl-indolenin-aldoxim-(2) mit Acetanhydrid auf ca. 150° (PLANCHER, BETTINELLI, *G.* **29** I, 114). — F: ca. 38° (PL., GIUMELLI, *R. A. L.* [5] **18** II, 395). Kp_{30}: 150—151°; löslich in organischen Lösungsmitteln (PL., B.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder verd. Salzsäure 3.3-Dimethyl-oxindol (PL., B.). Gibt mit Methylmagnesiumjodid 3.3-Dimethyl-2-acetyl-indolenin (PL., G.).

8. ***2.5-Dimethyl-indol-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{13}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3{<}\substack{C(CO_2\cdot C_2H_5)\\NH}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Acetessigsäure-äthylester-p-tolylhydrazon bei —15° (WALKER, *Am.* **16**, 431). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163—163,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 150° im Rohr 2.5-Dimethyl-indol.

9. ***2.7-Dimethyl-indol-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{13}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3{<}\substack{C(CO_2\cdot C_2H_5)\\NH}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Acetessigsäure-äthylester in Äther mit o-Tolylhydrazin und läßt auf das entstandene Acetessigsäure-äthylester-o-tolylhydrazon (Krystalle aus Ligroin; F: 95—97°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln) konz. Schwefelsäure bei —15° einwirken (WALKER, *Am.* **16**, 433). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

10. ***4.7-Dimethyl-indol-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Brenztraubensäure-[2.5-dimethyl-phenylhydrazon] mit Zinkchlorid auf 164° (PLANCHER, CARAVAGGI, *R. A. L.* [5] **14** I, 160). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186°. Löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Kalk 4.7-Dimethyl-indol.

4. **3.3.5-Trimethyl-indolenin-carbonsäure-(2)** $C_{12}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 3.3.5-Trimethyl-2-cyan-indolenin $C_{12}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3{<}\substack{C(CH_3)_2\\N}{>}C\cdot CN$. *B.* Durch 36-stdg. Kochen von 3.3.5-Trimethyl-indolenin-aldoxim-(2) oder seinem Acetat mit Acetanhydrid (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **18** II, 277). — Angenehm riechende Tafeln (aus Benzol). F: 50—51°. Kp_{12}: 144—145°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Ist flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 3.3.5-Trimethyl-oxindol und geringere Mengen einer Verbindung $C_{11}H_{13}ON$ vom Schmelzpunkt 81—82°.

Amidoxim $C_{12}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_3{<}\substack{C(CH_3)_2\\N}{>}C\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_3{<}\substack{C(CH_3)_2\\N}{>}C\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3.3.5-Trimethyl-2-cyan-indolenin mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in verd. Alkohol auf 50—70° (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] **18** II, 277). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173°.

5. Carbonsäuren $C_{13}H_{15}O_2N$.

1. *α-[1.2-Dihydro-chinolyl-(2)]-isobuttersäure* $C_{13}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

α-[1-Isobutyryl-1.2-dihydro-chinolyl-(2)]-isobuttersäure $C_{17}H_{21}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CH=\!=\!=CH}_{N[CO\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H}$. Zur Konstitution vgl. Staudinger, Klever, Kober, *A.* 374 [1910], 5. — *B.* Aus Dimethylketen-Chinolin (Bd. XXI, S. 524) beim kurzen Kochen mit verd. Mineralsäuren oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° (Staudinger, Klever, *B.* **39**, 971; **40**, 1150). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 152—153° (St., Kl.). — Spaltet beim Erhitzen Chinolin ab (St., Kl., *B.* **39**, 971). Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure quantitativ in Chinolin und Isobuttersäure (St., Kl.). Addiert Brom (St., Kl., *B.* **40**, 1150).

Methylester $C_{18}H_{23}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot NC_9H_7\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Verestern der Säure oder durch Kochen von Dimethylketen-Chinolin mit Methanol und einer Spur Chlorwasserstoff (St., Kl., *B.* **40**, 1150). — F: 58—59°.

Äthylester $C_{19}H_{25}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot NC_9H_7\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verestern der Säure oder durch Kochen von Dimethylketen-Chinolin mit Alkohol und einer Spur Chlorwasserstoff (St., Kl., *B.* **40**, 1150). — F: 60,5—61,5°.

Anilid $C_{23}H_{26}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot NC_9H_7\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dimethylketen-Chinolin durch Behandeln mit Anilin (St., Kl., *B.* **40**, 1151). — Krystalle (aus Methanol). F: 109—110°.

2. *3.3-Diäthyl-indolenin-carbonsäure-(2)* $C_{13}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin beim Erwärmen mit Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (Plancher, *G.* **28** II, 363). Neben 3.3-Diäthyl-oxindol beim Kochen von 3.3-Diäthyl-2-cyan-indolenin mit alkoh. Kalilauge (Pl., *G.* **28** II, 413). — Nadeln (aus Petroläther). F: 125—126° (Pl., *G.* **28** II, 413). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser (Pl., *G.* **28** II, 364). — Liefert beim Erhitzen auf 125—180° 3.3-Diäthyl-indolenin (Pl., *G.* **28** II, 365).

Nitril, 3.3-Diäthyl-2-cyan-indolenin $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5)_2}_{N}\rangle C\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 3.3-Diäthyl-indolenin-aldoxim-(2) oder seiner Acetylverbindung mit Acetanhydrid auf 150° (Pl., *G.* 28 II, 410). —Angenehm riechende, farblose Flüssigkeit. Kp_{27}: 163° bis 164°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3.3-Diäthyl-indolenin-carbonsäure-(2) und 3.3-Diäthyl-oxindol.

Amidoxim $C_{13}H_{17}ON_3 = C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5)_2}_{N}\rangle C\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5)_2}_{N}\rangle C\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3.3-Diäthyl-2-cyan-indolenin mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol (Pl., *G.* **28** II, 411). — Krystalle (aus Alkohol). F: 121—122°.

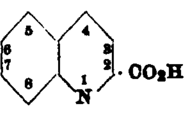
6. α-[2-Methyl-1.2-dihydro-chinolyl-(2)]-isobuttersäure $C_{14}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

α-[1-Isobutyryl-2-methyl-1.2-dihydro-chinolyl-(2)]-isobuttersäure $C_{18}H_{23}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot NC_9H_6(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Staudinger, Klever, Kober, *A.* 374 [1910], 5. — *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von Dimethylketen-Chinaldin mit verd. Essigsäure (Staudinger, Klever, *B.* **40**, 1151). — Krystalle (aus Methanol). F: 137—138° (St., Kl.).

7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_{10}H_7O_2N$.

1. *Chinolin-carbonsäure-(2), Chinaldinsäure* $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Chinaldin (Doebner, v. Miller, *B.* **16**, 2472) oder von Benzalchinaldin (Bd. XX, S. 497) (v. Mi., Krämer, *B.* **24**, 1915) mit Chromsäure in verd. Schwefelsäure. Beim Erhitzen von 2-[β.β'-Dioxy-isopropyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 181) oder 2-[β.β'.β''-Trioxy-tert.-butyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 204) mit konz. Salpetersäure auf dem



Wasserbad (Koenigs, *B.* **32**, 226, 229; vgl. H. Meyer, *M.* **25**, 1198; Besthorn, Ibele, *B.* **39**, 2329; M., Turnau, *M.* **28**, 155; Be., *B.* **42**, 2698). Bei der Reduktion von Chinaldinsäure-N-oxyd (S. 73) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (Heller, Sourlis, *B.* **41**, 2700). Bei 1-tägigem Aufbewahren von 1-Benzoyl-2-cyan-1.2-dihydro-chinolin (S. 65) mit 36%iger Salzsäure (Reissert, *B.* **38**, 1610). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Dichinolyl-(2.3′) (Syst. No. 3491) oder von Kyklothraustinsäure [s. bei Dichinolyl-(2.3′)] in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat (Weidel, Strache, *M.* **7**, 283, 289, 300). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser) (Doe., v. Mi.). Krystallisiert wasserfrei aus Benzol (Wei., St.). Verliert das Krystallwasser beim Aufbewahren an der Luft, rascher bei 100°, und schmilzt dann bei 156° (Doe., v. Mi.), 157° (Wei., *M.* **8**, 132; Reissert, *B.* **38**, 1611). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser (Doe., v. Mi.), leicht löslich in heißem Benzol (Wei., St.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}2\times10^{-5}$ (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 395). Gibt mit Ferrosulfat eine rotgelbe Färbung (Skraup, *M.* **7**, 213 Anm.; vgl. Wolff, *A.* **322**, 372 Anm.). — Zerfällt oberhalb des Schmelzpunkts in Chinolin und Kohlendioxyd (Doe., v. Mi.). Bei der Destillation des Calciumsalzes entsteht Dichinolyl vom Schmelzpunkt 191—192° (Be., I., *B.* **37**, 1243). Wird von Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung zu Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.6) (Syst. No. 3310) oxydiert (v. Mi., Kr.). Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 60—70° 5-Nitro-chinaldinsäure und 8-Nitro-chinaldinsäure (Be., I., *B.* **39**, 2333). Einw. von Thionylchlorid s. u. bei Chinaldinsäurechlorid. Beim Erhitzen von Chinaldinsäure mit Essigsäureanhydrid oder mit Benzoesäureanhydrid auf 130—140° entsteht die Verbindung $C_{19}H_{12}ON_2$ (S. 73) (Be., I., *B.* **37**, 1239).

$Cu(C_{10}H_6O_2N)_2+2H_2O$. Blaugrüne, mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in verd. Mineralsäuren (Doebner, v. Miller, *B.* **16**, 2474). — Silbersalz. Amorph, lichtbeständig; löst man das Salz in heißer, salpetersaurer Silbernitrat-Lösung, so scheidet sich das Salz $AgC_{10}H_6O_2N+C_{10}H_7O_2N+HNO_3+H_2O$ in Nadeln ab (D., v. Mi.). — $Ca(C_{10}H_6O_2N)_2$. Farbloser Niederschlag (D., v. Mi.). — $C_{10}H_7O_2N+HCl+H_2O$. Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (D., v. Mi.). — $2C_{10}H_7O_2N+H_2Cr_2O_7$. Rote Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (D., v. Mi.). — Chloroaurat. F: 147° (Zers.) (H. Meyer, *M.* **25**, 1200 Anm. 2). — $2C_{10}H_7O_2N+2HCl+PtCl_4+2H_2O$ (D., v. Mi.). Hellrote Krystalle (aus verd. Salzsäure). Triklin pinakoidal (Březina, *M.* **7**, 302; **8**, 133; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 764). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (D., v. Mi.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol (D., v. Mi.).

Chinaldinsäure-methylester $C_{11}H_9O_2N = NC_9H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chinaldinsäure und Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (Besthorn, Ibele, *B.* **39**, 2332). Aus Chinaldinsäurechlorid und Methanol (H. Meyer, *M.* **25**, 1199; *B.* **38**, 2490; B., I.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85° (B., I.).

Chinaldinsäure-desylester, [Chinolin-carboyl-(2)]-benzoin $C_{24}H_{17}O_3N = NC_9H_6\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1-Benzoyl-2-cyan-1.2-dihydro-chinolin mit 36%iger Salzsäure, zweckmäßig in Gegenwart von Benzaldehyd (Reissert, *B.* **38**, 1610, 1612). Beim Erhitzen von Chinaldinsäurechlorid mit Benzoin auf 130° (R.). — Prismen (aus Alkohol). F: 168—168,5°. Schwer löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Ligroin und Wasser, leicht in heißem Benzol, Eisessig, Essigester, Chloroform und Aceton. — Spaltet sich beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Chinaldinsäure und Benzoin.

Chinaldinsäure-chlorid $C_{10}H_6ONCl = NC_9H_6\cdot COCl$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (Besthorn, *B.* **41**, 2004). — *B.* Beim Erhitzen von Chinaldinsäure mit reinem Thionylchlorid (Besthorn, Ibele, *B.* **38**, 2127; **39**, 2330; H. Meyer, Turnau, *B.* **42**, 1168; Be., *B.* **42**, 2697) oder bei der Einw. von ungereinigtem Thionylchlorid auf Chinaldinsäure in Benzol oder auf ein Alkalisalz der Chinaldinsäure (M., T., *B.* **42**, 1168); das unter anderen Bedingungen entstehende Produkt, das bei 175—177° (Zers.) schmilzt und sich in organischen Lösungsmitteln nicht löst (M., *M.* **25**, 1199; *B.* **38**, 2489; M., T., *M.* **28**, 157; *B.* **42**, 1165; Be., I., *B.* **39**, 2331), ist wahrscheinlich Chinaldinsäurechlorid-hydrochlorid (Späth, Spitzer, *B.* **59** [1926], 1480; M., Graf, *B.* **61** [1928], 2202). — Nadeln (aus Äther oder Ligroin). F: 97—98° (Braunfärbung); sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in kaltem Wasser (Be., I., *B.* **38**, 2128). — Bei längerem Aufbewahren mit Wasser wird Chinaldinsäure regeneriert (Be., I., *B.* **39**, 2332). Geht beim Aufbewahren (Be., I., *B.* **39**, 2332; M., T., *B.* **42**, 1169) sowie beim Behandeln mit Thionylchlorid + wenig Schwefeltrioxyd oder Salpetersäure (M., T.) in das Hydrochlorid (?) (s. o.) über. Reines Thionylchlorid wirkt selbst beim Kochen kaum ein (M., T.). Gibt beim Erwärmen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid Phenyl-[chinolyl-(2)]-keton (Bd. XXI, S. 355) (Be., *B.* **41**, 2002). Liefert beim Erhitzen mit Chinolin in Benzol den Farbstoff $C_{19}H_{12}ON_2$ (S. 73); dieser entsteht anscheinend auch beim Kochen des Chlorids mit Wasser

(Be., I., *B.* 38, 2128; D. R. P. 168948; *C.* 1906 I, 1856; *Frdl.* 8, 530); analoge Farbstoffe entstehen mit 6-Chlor-chinolin (braunrote, grünlich schimmernde Nadeln) und mit Cinchoninsäure-äthylester (s. bei diesem, S. 75) (Be., D. R. P. 168948). — Hydrochlorid. F: 168—170° (Zers.) (M., *B.* 38, 2489).

Verbindung $C_{19}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Besthorn, *B.* 46 [1913], 2763; Wieland, Hettche, Hoshino, *B.* 61 [1928], 2372. — *B.* Beim Erhitzen von Chinaldinsäure mit Essigsäureanhydrid oder Benzoesäureanhydrid auf 130—140° (Besthorn, Ibele, *B.* 37, 1239). Durch Kochen von Chinaldinsäurechlorid mit Chinolin in Benzol (B., I., *B.* 38, 2128; B., D.R.P. 168948; *C.* 1906 I, 1856; *Frdl.* 8, 530), anscheinend auch beim Kochen von Chinaldinsäurechlorid mit Wasser (B., I., *B.* 38, 2128). — Rote, grüngelb schimmernde Nadeln (aus Alkohol); rote, benzolhaltige Prismen (aus Benzol). Sintert oberhalb 200°, schmilzt unscharf bei 230° bis 240°; schwer löslich in Benzol, Äther und Eisessig, leichter in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform; die goldgelben Lösungen in Alkohol und Eisessig fluorescieren grünlichgelb; die rote Benzol-Lösung fluoresciert scharlachrot; Absorptionsspektrum in Benzol: B., I., *B.* 37, 1240. — Am Licht entfärben sich die Lösungen sofort (B., I.). Wird durch Oxydationsmittel leicht zerstört (B., I.). Wird durch 6—8-stündiges Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure in Chinaldinsäure und Chinolin gespalten (B., I.). Gibt bei 4—5-stündigem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad unter Entwicklung von schwefliger Säure Carbostyril und Chinaldinsäure (B., I.).

Chinaldinsäure-amid $C_{10}H_8ON_2 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Aufbewahren von 1-Benzoyl-2-cyan-1.2-dihydro-chinolin mit 36%iger Salzsäure (Reissert, *B.* 38, 1610). Bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf Chinaldinsäurechlorid (H. Meyer, *M.* 25, 1199; vgl. R., *B.* 38, 1612) sowie von wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf Chinaldinsäure-methylester (M., *M.* 25, 1199; *B.* 38, 2490; Besthorn, Ibele, *B.* 39, 2332). — Nädelchen (aus verd. Alkohol oder Benzol-Ligroin). Schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum bei 133° (R.), 132—133° (Be., I.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther, schwer in Ligroin und heißem Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure (R.). — Wird durch siedende Natronlauge unter Bildung von Chinaldinsäure verseift (R.). — Chloroaurat. Nädelchen (aus verd. Salzsäure). F: 210° (M., *M.* 25, 1199).

N-[Chinolin-carboyl-(2)]-anthranilsäure $C_{17}H_{12}O_3N_2 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt vielleicht der Kyklothraustinsäure [s. bei Dichinolyl-(2.3'), Syst. No. 3491] zu.

Chinaldinsäure-nitril, 2-Cyan-chinolin, [Chinolyl-(2)]-cyanid $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6 \cdot CN$. *B.* Man acetyliert Chinolin-aldehyd-(2)-oxim (Bd. XXI, S. 322) mit Essigsäureanhydrid und erhitzt das erhaltene Acetylderivat (Pfitzinger, *J. pr.* [2] 66, 264). Beim Kochen von Chinaldinsäureamid mit Thionylchlorid (H. Meyer, *M.* 25, 1199). — Nadeln (aus Chloroform). F: 89° (M.), 93° (Pf.). Sehr leicht flüchtig (M.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° verseift (M.). — $C_{10}H_6N_2 + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 158° (Zers.); ziemlich schwer löslich (M.).

N.N'-Diphenyl-C-[chinolyl-(2)]-formazan, 2-[N.N'-Diphenyl-formazyl]-chinolin („Chinolylformazyl") $C_{22}H_{17}N_5 = NC_9H_6 \cdot C\!\!<\!\!{N:N \cdot C_6H_5 \atop N \cdot NH \cdot C_6H_5}$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol ω-[Chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3366) in 2 Mol Natronlauge (Eibner, Hofmann, *B.* 37, 3013). — Dunkelrotbraune Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus Äther + Petroläther). F: 185° (Zers.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in heißer konzentrierter Salzsäure mit roter, in konz. Natronlauge mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Orangerot umschlägt.

Chinaldinsäure-N-oxyd $C_{10}H_7O_3N = ONC_9H_6 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Meisenheimer, Stotz, *B.* 58 [1925], 2334; Heller, *J. pr.* [2] 121 [1929], 271. — *B.* Bei der Oxydation von Chinaldin-N-oxyd mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (Heller, Sourlis, *B.* 41, 2699). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Äther; löslich in rauchender Salzsäure. — Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu Chinaldinsäure reduziert.

5-Nitro-chinolin-carbonsäure-(2), 5-Nitro-chinaldinsäure $C_{10}H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 8-Nitro-chinaldinsäure bei der Nitrierung von Chinaldinsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 60—70° (Besthorn, Ibele, *B.* 39, 2333). — Krystalle (aus Wasser). F: 203° (Zers.). — Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 5-Nitro-chinolin. — Bariumsalz. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

8-Nitro-chinolin-carbonsäure-(2), 8-Nitro-chinaldinsäure $C_{10}H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei 5-Nitro-chinaldinsäure. — Krystalle (aus Wasser). F: 177° (Zers.) (B., I., *B.* **39**, 2333). — Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 8-Nitro-chinolin. — Bariumsalz. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

x-Nitro-chinolin-carbonsäure-(2), x-Nitro-chinaldinsäure $C_{10}H_6O_4N_2 = NC_9H_5(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 40-stündigem Kochen von Chinaldin mit Salpetersäure (D: 1,4) (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **15**, 3076). — Krystalle (aus Wasser). F: 219—220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $AgC_{10}H_5O_4N_2$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser.

2. ***Chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3-Methyl-chinolin (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **18**, 1644) sowie von 3-Äthyl-chinolin (RIEDEL, *B.* **16**, 1613) mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure. Beim Erhitzen von Chinolin-dicarbonsäure-(2.3) auf 120—130° (GRAEBE, CARO, *B.* **13**, 101). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 275° (GR., C.), 271—272° (unkorr.) (R.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol (GR., C.). — Beim Destillieren der Salze über Kalk entsteht Chinolin (GR., C.; R.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) und Oxalsäure (R.). — $AgC_{10}H_6O_2N$. Farblose Prismen (aus Wasser). Färbt sich am Licht violett (R.). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (GR., C.). — $Cu(C_{10}H_6O_2N)_2$. Grünlichblauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (Gr., C.). — $2C_{10}H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln und Tafeln. Leicht lölich in heißem Wasser (GR., C.; R.). — Pikrat. Nadeln. F: 216° (Zers.); schwer löslich in kaltem Alkohol (R.).

2-Chlor-chinolin-carbonsäure-(3) $C_{10}H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) mit Phosphorpentachlorid bei 140° (FRIEDLAENDER, GÖHRING, *B.* **17**, 460). — Nadeln. Schmilzt bei 200° und zerfällt dabei zum Teil in CO_2 und 2-Chlor-chinolin (F., G.). Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 100° 2-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(3) und wenig 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) (H. MEYER, *M.* **28**, 55), beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge 2-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(3) (F., G.).

3. ***Chinolin-carbonsäure-(4), Cinchoninsäure*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Lepidin mit siedender Chromschwefelsäure (WEIDEL, *M.* **3**, 79; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **2**, 11). Beim Erwärmen von Isatin mit Acetaldoxim in $40^0/_0$iger Kalilauge (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **66**, 263). Aus Chinolin-dicarbonsäure-(2.4) bei vorsichtigem Erhitzen auf 240° (PF., *J. pr.* [2] **56**, 311) oder beim Kochen mit Phenol (KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1330). Aus Cinchonin durch Oxydation mit konz. Salpetersäure (WEIDEL, *A.* **173**, 78, 84; vgl. CLAUS, MUCHALL, *B.* **18**, 362), Kaliumpermanganat (SKRAUP, *M.* **2**, 601 Anm.) oder Chromschwefelsäure (KOEN., *B.* **12**, 97; SK., *A.* **201**, 294, 301; DECKER, REMFRY, *J. pr.* [2] **79**, 344). Über die Bildung von Cinchoninsäure aus Produkten der Isomerisation bezw. anderer Umwandlung des Cinchonins vgl. SK., *A.* **201**, 300; *M.* **21**, 529; SK., ZWERGER, *M.* **23**, 457; SK., *M.* **24**, 301; FORST, BÖHRINGER, *B.* **14**, 436; SCHNIDERSCHITSCH, *M.* **10**, 55; RABE, RITTER, *B.* **38**, 2770; RA., *B.* **41**, 68; *A.* **365**, 363; KOEN., *B.* **40**, 651, 2881; ROHDE, ANTONAZ, *B.* **40**, 2332. — *Darst.* Man erhitzt Lepidin mit $40^0/_0$iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° und oxydiert das Gemisch der Reaktionsprodukte mit Salpetersäure (D: 1,4) (ELLINGER, FLAMAND, *B.* **39**, 4389).

Krystallisiert aus wäßr. Lösung je nach den Bedingungen in wasserfreien monoklinen Prismen (MUTHMANN, *Z. Kr.* **15**, 400; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 765), in feinen Nadeln mit 1 H_2O (SKRAUP, *A.* **201**, 303; vgl. WEIDEL, *A.* **173**, 86) oder in monoklinen (DITSCHEINER, *A.* **173**, 85; STUHLMANN, *Z. Kr.* **14**, 159; *B.* **20**, 1605) oder triklinen (MU., NEF, *B.* **20**, 637; MU., *Z. Kr.* **15**, 399; vgl. CLAUS, KICKELHAYN, *B.* **20**, 1605) Tafeln und Prismen mit 2 H_2O. Wird bei 100° wasserfrei, sintert bei 235—236° und schmilzt bei 253—254° (unkorr.) (SK., *A.* **201**, 301, 302; DECKER, REMFRY, *J. pr.* [2] **79**, 345). Ist tribolumineseent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 59). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in angesäuertem Wasser (W., *A.* **173**, 85). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,3 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 395). — Cinchoninsäure gibt bei der Oxydation mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) (SKRAUP, *A.* **201**, 309, 312, 331). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure unter Druck auf 120—140° Chinolsäure (S. 75) und Cinchomeronsäure (WEIDEL, *A.* **173**, 90; W., v. SCHMIDT, *B.* **12**,

1152; vgl. Sk., *A.* **201**, 312). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4) (Koenigs, *B.* **12**, 99; Koen., Körner, *B.* **16**, 2152). Wird durch Zinn und konz. Salzsäure in der Wärme zu 1.2.3.4-Tetrahydro-cinchoninsäure reduziert (W., *M.* **2**, 29; **3**, 61 Anm. 2). Beim Auflösen in Thionylchlorid (H. Meyer, *M.* **22**, 115; vgl. Späth, Spitzer, *B.* **59** [1926], 1484), anscheinend auch beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 100° (Claus, Muchall, *B.* **18**, 363) erhält man das Hydrochlorid des Cinchoninsäure-chlorids. Cinchoninsäure addiert in wäßr. Lösung 2 Atome Brom bezw. Jod unter Bildung der entsprechenden Dihalogenide (s. u.) (Cl., *B.* **18**, 1307). Beim Erwärmen mit Salpeter-schwefelsäure entsteht 5-Nitro-cinchoninsäure (Koenigs, Lossow, *B.* **32**, 717). Die Einw. von konz. Schwefelsäure + Phosphorpentoxyd führt bei ca. 180° zu 8-Sulfo-cinchoninsäure (W., Cobenzl, *M.* **1**, 845), bei ca. 260° zu 6-Sulfo-cinchoninsäure (W., *M.* **2**, 565; vgl. v. Georgievics, *M.* **8**, 644); 8-Sulfo-cinchoninsäure entsteht auch beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Schwefeltrioxyd im Rohr über 100° (W., C.). Cinchoninsäure gibt bei der Destillation mit Calciumoxyd Chinolin und geringe Mengen β-Dichinolyl (Syst. No. 3491) (Koen., *B.* **12**, 98; W., *M.* **2**, 501). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 120° bis 130° erhält man Cinchoninsäure-jodmethylat (Cl., *A.* **270**, 346).

Additionelle Verbindungen und Salze. $C_{10}H_7O_2N + 2Br$. *B.* Aus Cinchoninsäure und Brom in wäßr. Lösung (Claus, *B.* **18**, 1307). Rote Nadeln. F: 188° (unkorr.). Wird durch Kochen mit Wasser zerlegt. — $C_{10}H_7O_2N + 2I$. Grüne Nadeln (aus Wasser), blaue Tafeln (aus Alkohol). F: 242°; zersetzt sich schon von 200° an (Cl., *B.* **18**, 1307). Fast unlöslich in kaltem Wasser und verd. Ammoniak. Wird bei längerem Kochen mit Wasser zerlegt. — $KC_{10}H_6O_2N$. Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (Weidel, *A.* **173**, 89). — $Cu(C_{10}H_6O_2N)_2$. Violettblaue Blätter. Schwer löslich in Wasser (W.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren (Skraup, *A.* **201**, 304). — $AgC_{10}H_6O_2N$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (W.; S.). — $Ca(C_{10}H_6O_2N)_2$. Prismen oder Tafeln. Enthält nach W. $1^1/_2H_2O$, ist nach S. wasserfrei. Sehr schwer löslich in Wasser (W.; S.). — $C_{10}H_7O_2N + HCl$. Krystalle mit $1H_2O$ (S.). — $C_{10}H_7O_2N + HBr$. Nadeln. F: 238° (Zers.) (Cl., *A.* **270**, 358). — $2C_{10}H_7O_2N + H_2SO_4$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol) (S.). — $2C_{10}H_7O_2N + H_2Cr_2O_7$. Rote Krystalle. Wird durch siedendes Wasser zerlegt (van der Kolf, van Leent, *R.* **8**, 217 Anm.). — $C_{10}H_7O_2N + HNO_3$. Nadeln oder Prismen (S.). — $C_{10}H_7O_2N + HCl + ClI + 2H_2O$ (Dittmar, *B.* **18**, 1618). — Chloroaurat. Krystalle (aus Alkohol). F: 237° (S., *M.* **21**, 531), 242° (H. Meyer, *M.* **23**, 906). — $2C_{10}H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Triklin pinakoidal (Březina, *M.* **3**, 80; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 766). Schwer löslich in kaltem Wasser (W., *A.* **173**, 90).

Chinolsäure $C_9H_6O_4N_2$[1]. *B.* Aus Cinchoninsäure beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr auf 120—140° (Weidel, *A.* **173**, 90). Bei mehrtägigem Kochen von Cinchonin mit konz. Salpetersäure oder besser mit rauchender Salpetersäure (W., *A.* **173**, 78). — Säuerlich und bitter schmeckende, gelbliche Krystalle (aus verd. Salzsäure). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (W.). Löslich in Mineralsäuren und Essigsäure (W.). — Beim Erhitzen entsteht unter starker Verkohlung in geringer Menge 6-Nitro-chinolin (Claus, Kramer, *B.* **18**, 1250; vgl. Cl., Vis, *J. pr.* [2] **38**, 394). Liefert bei längerem Erhitzen mit konz. Salpetersäure auf 170° in geringer Menge Cinchomeronsäure (S. 155) (W., v. Schmidt, *B.* **12**, 1152). Reduktion mit Zinn und Salzsäure: W. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Rohr auf 100—180° erhält man x.x.x.x.x.x-Hexabrom-chinolin und harzige Produkte (W.). — Chinolsäure gibt mit Kalilauge oder Ammoniak eine carminrote Lösung, die allmählich farblos wird (W.). — $AgC_9H_5O_4N_2$. Krystallinisch. Ist am Licht beständig (W.). — $C_9H_6O_4N_2 + HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert (W.). — $2C_9H_6O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelorangegelbe Nadeln (W.).

Cinchoninsäure-methylester $C_{11}H_9O_2N = NC_9H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln eines bei ca. 190° schmelzenden Produkts, das bei tagelangem Aufbewahren von Cinchoninsäure-chlorid-hydrochlorid über Ätzkali entsteht, mit Methanol (H. Meyer, *M.* **22**, 115; vgl. Späth, Spitzer, *B.* **59** [1926], 1485). — F: 24° (M., *M.* **22**, 115). — Wird beim Erwärmen mit verd. Soda-Lösung zum Teil verseift (M., *M.* **28**, 42).

Cinchoninsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_2N = NC_9H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (van der Kolf, van Leent, *R.* **8**, 218). Beim Erhitzen von cinchoninsaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium unter Druck auf 170—180° (Wenzel, *M.* **15**, 454). — Krystalle (aus Äther). F: 13° (v. d. K., v. L.; W.). Kp_{15}: 173° (W.); Kp_{65}: 215° (Decker, Remfry, *J. pr.* [2] **79**, 345). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol (v. d. K., v. L.). — Liefert bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Benzol Phenyl-[chinolyl-(4)]-keton und Diphenyl-[chinolyl-(4)]-carbinol (R., D., *B.* **41**, 1007). — $C_{12}H_{11}O_2N + HgCl_2$. Nadeln. F: 153° (v. d. K.,

[1]) Die Einheitlichkeit dieser Verbindung ist trotz der zahlreichen Analysen-Belege recht fraglich (vgl. a. Skraup, *A.* **201**, 311, 314). Vielleicht lag unreine 6-Nitro-cinchoninsäure (S. 78) vor (Beilstein-Redaktion).

v. L.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 204° (v. D. K., v. L.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_{22}H_{16}O_2N_2$. Zur Konstitution vgl. BESTHORN, B. 46 [1913], 2765; WIELAND, HETTCHE, HOSHINO, B. 61 [1928], 2372. — B. Beim Erwärmen von Chinaldinsäurechlorid mit Cinchoninsäure-äthylester in Benzol auf dem Wasserbad (BESTHORN, D. R. P. 168948; C. 1906 I, 1856; Frdl. 8, 531). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol). Die verd. Benzol-Lösung ist in der Durchsicht blaurot; im auffallenden Licht zeigt sie starke scharlachrote Fluorescenz (B., D. R. P. 168948).

Cinchoninsäure-chlorid $C_{10}H_6ONCl = NC_9H_6\cdot COCl$. B. Das Hydrochlorid erhält man beim Auflösen von Cinchoninsäure in Thionylchlorid (H. MEYER, M. 22, 115; vgl. SPÄTH, SPITZER, B. 59 [1926], 1484), anscheinend auch beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Phosphorpentachlorid auf 100° (CLAUS, MUCHALL, B. 18, 363); das freie Säurechlorid entsteht bei wiederholter Destillation des Hydrochlorids unter vermindertem Druck (SP., SP.). — Krystalle. F: 68° (SP., SP.). Kp_{12}: 148° (SP., SP.). — Das Hydrochlorid wandelt sich bei tagelangem Aufbewahren im Exsiccator über Kaliumhydroxyd in eine bei 190° (M.), 197—198° (SP., SP.). schmelzende Substanz um und gibt beim Auflösen in Wasser Cinchoninsäurehydrochlorid (M.). — $C_{10}H_6ONCl + HCl$. Nadeln. F: 170° (M.; SP., SP.).

Cinchoninsäure-amid $C_{10}H_8ON_2 = NC_9H_6\cdot CO\cdot NH_2$. B. Beim Auflösen von Cinchoninsäure-methylester in Ammoniak (H. MEYER, M. 22, 116). Aus Cinchoninsäure-äthylester durch Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100° (VAN DER KOLF, VAN LEENT, R. 8, 220) oder besser mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 145° (WENZEL, M. 15, 456). — Nadeln (aus Essigester). F: 178° (W.; M.), 181° (v. D. K., v. L.). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Chloroform, leicht in Wasser und Alkohol in der Wärme (v. D. K., v. L.). — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd oder Thionylchlorid Cinchoninsäure-nitril (H. MEYER, M. 23, 904). Bei Einw. von Brom und Kalilauge erhält man 4-Amino-chinolin (HOOGEWERFF, VAN DORP, R. 10, 145) und 3-Brom-4-amino-chinolin (W.; CLAUS, HOWITZ, J. pr. [2] 50, 236; CL., FROBENIUS, J. pr. [2] 56, 181). — Chloroaurat. F: 238° (M., M. 23, 906). — $2C_{10}H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln. F: 250—255° (v. d. K., v. L.).

Cinchoninsäure-nitril, 4-Cyan-chinolin, [Chinolyl-(4)]-cyanid $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6\cdot CN$. B. Beim Erhitzen von Cinchoninsäure-amid mit Thionylchlorid oder Phosphorpentoxyd (H. MEYER, M. 23, 904). — Krystalle (aus Chloroform). F: 95°. Kp: 240—245°. Sublimiert unterhalb des Schmelzpunkts in Nadeln. — Ist sehr beständig gegen verseifende Mittel. — $C_{10}H_6N_2 + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 232°. — $2C_{10}H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. Verkohlt beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in verd. Salzsäure.

Cinchoninsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Cinchoninsäure-methylbetains $C_{11}H_{11}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot CO_2H$. B. Das Jodid entsteht aus Cinchoninsäure beim Erhitzen mit Methyljodid auf 120—130° (CLAUS, A. 270, 346) oder beim Erwärmen mit Methyljodid und überschüssiger Soda-Lösung (H. MEYER, M. 24, 201) sowie aus Cinchoninsäure-äthylester-jodmethylat beim Auflösen in verd. Ammoniak oder in verd. Natronlauge und Zufügen von Kaliumjodid zur Reaktions-Lösung (DECKER, REMFRY, J. pr. [2] 79, 346). Die Salze bilden sich ferner beim Auflösen von Cinchoninsäure-methylbetain in Halogenwasserstoffsäuren (CL.). Das freie Methylbetain erhält man beim Schütteln der halogenwasserstoffsauren Salze mit Silberoxyd in wäßr. Lösung (CL.; M.; D., R.). — Die Salze wie das Methylbetain liefern bei Einw. von starkem Alkali das Lacton der 1-Methyl-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 4280), das sich äußerst leicht zu 1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) oxydiert (CL.; vgl. D., HOCK, B. 37, 1005). — Chlorid $C_{11}H_{10}O_2N\cdot Cl$. Prismen (aus Wasser). F: 243° (CL.), 243° (Zers.) (M.). Leicht löslich in Alkohol (CL.). — Bromid. Nadeln (aus Wasser). F: 262° (CL.). — Jodid $C_{11}H_{10}O_2N\cdot I$. Orangerote bis dunkelrote Nadeln und Säulen (aus Wasser oder Alkohol). F: 224° (CL.; D., R.), 222° (Zers.) (M.). Sehr schwer löslich in Chloroform und Äther (CL.). — Dichromat $(C_{11}H_{10}O_2N\cdot O)_2Cr_2O_5$. Gelbe Nadeln, die sich am Licht bräunen (D., R.). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 226° (D., R.).

Anhydrid, Cinchoninsäure-methylbetain $C_{11}H_9O_2N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_9H_6\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. Nadeln (aus Alkohol) (CLAUS, A. 270, 348), Krystalle mit $1^1/_2\,H_2O$ (aus Alkohol + Äther) (DECKER, REMFRY, J. pr. [2] 79, 350). Schmeckt bitter (CL.). Schmilzt unter Zersetzung bei 236° (CL.), 232° (H. MEYER, M. 24, 201), 217—218° (D., R., J. pr. [2] 79, 349). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (CL.). Die wäßr. Lösung gibt beim Erwärmen mit Eisenchlorid eine rote Färbung (CL.).

Cinchoninsäure-methylester-hydroxymethylat $C_{12}H_{13}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. B. Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Cinchoninsäure oder besser von

cinchoninsaurem Natrium mit Dimethylsulfat und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung (DECKER, REMFRY, *J. pr.* [2] **79**, 347). — Jodid $C_{12}H_{12}O_2N\cdot I$. Rote Nadeln. F: 178°. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit hellgelber, in Chloroform und Eisessig mit roter Farbe, unlöslich in Benzol und Äther. Die rote Chloroform-Lösung wird beim Schütteln mit Wasser fast farblos, mit festem Kaliumjodid wieder rot. Wird durch verd. Ammoniak oder Natronlauge leicht verseift. — Dichromat $(C_{12}H_{12}O_2N\cdot O)_2Cr_2O_5$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Ist lichtempfindlich. — Pikrat $C_{12}H_{12}O_2N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

Cinchoninsäure-äthylester-hydroxymethylat $C_{13}H_{15}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Cinchoninsäureäthylester mit Dimethylsulfat auf 100° und Behandeln des Reaktionsprodukts in wäßr. Lösung mit Kaliumjodid (DECKER, REMFRY, *J. pr.* [2] **79**, 345). — Jodid $C_{13}H_{14}O_2N\cdot I$. Gelbe Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser an der Luft unter Rotfärbung. Schmilzt wasserhaltig bei 57°, wasserfrei bei 63°. Leicht löslich in Wasser mit gelblicher, in Alkohol mit rötlicher, in Chloroform mit roter Farbe. Die Estergruppe wird durch verd. Ammoniak oder Natronlauge äußerst leicht verseift. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 140°.

Cinchoninsäure-amid-hydroxymethylat $C_{11}H_{12}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Cinchoninsäure-methylester-jodmethylat mit konz. Ammoniak und Fällen der angesäuerten Reaktions-Lösung mit Kaliumjodid (DECKER, REMFRY, *J. pr.* [2] **79**, 350). — Jodid $C_{11}H_{11}ON_2\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 233°. — Pikrat $C_{11}H_{11}ON_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 198°.

Cinchoninsäure-hydroxyäthylat, Ammoniumbase des Cinchoninsäure-äthylbetains $C_{12}H_{13}O_3N = (HO)(C_2H_5)NC_9H_6\cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid erhält man beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Äthyljodid im Rohr auf 130—140° (CLAUS, *A.* **270**, 352; SKRAUP, *M.* **15**, 435; H. MEYER, *M.* **24**, 201). Das Jodid entsteht ferner bei Behandlung von jodwasserstoffsaurem Cinchoninjodäthylat mit Silbernitrat, Oxydation des Reaktionsprodukts mit Kaliumpermanganat und Fällung der Lösung mit Cadmiumjodid (SK., *M.* **15**, 434). Beim Schütteln der Salze mit Silberoxyd in wäßr. Lösung entsteht das Äthylbetain (CL.). — Die Salze wie das Äthylbetain liefern bei Einw. von Alkalien das Lacton der 1-Äthyl-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 4280), das sich äußerst leicht zu 1-Äthyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3366) oxydiert (CL.; vgl. DECKER, HOOK, *B.* **37**, 1005). — Chlorid. Prismen. F: 229° (SK.; M.). — Bromid $C_{12}H_{12}O_2N\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol + Äther), wasserhaltige Prismen (aus Wasser). F: 237° (CL.). — Jodid $C_{12}H_{12}O_2N\cdot I$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt ca. 200° (Zers.) oder orangerote wasserhaltige Prismen (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 207—208° (Zers.) (SK.; vgl. CL.); F: 200° bis 203° (M.). Ist beständig gegen siedendes Wasser (CL.).

Anhydrid, Cinchoninsäure-äthylbetain $C_{12}H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot \overset{+}{N}C_9H_6\cdot CO\cdot \overset{-}{O}$. Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). Schmilzt im Krystallwasser bei 90—92°, wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei 199° (Zers.) (CLAUS, *A.* **270**, 353); F: 204° (H. MEYER, *M.* **24**, 201). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (CL.). Beim Erwärmen mit Eisenchlorid gibt die wäßr. Lösung eine rote Färbung (CL.).

Cinchoninsäure-hydroxypropylat $C_{13}H_{15}O_3N = (HO)(C_2H_5\cdot CH_2)NC_9H_6\cdot CO_2H$. — Bromid $C_{13}H_{14}O_2N\cdot Br$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Propylbromid im Rohr auf 160—180° (CLAUS, *A.* **270**, 357). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ist beständig gegen siedendes Wasser.

Cinchoninsäure-hydroxybenzylat, Ammoniumbase des Cinchoninsäure-benzylbetains $C_{17}H_{15}O_3N = (HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_9H_6\cdot CO_2H$. — Bromid $C_{17}H_{14}O_2N\cdot Br$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Benzylbromid auf 150—160° (CLAUS, MUCHALL, *B.* **18**, 363). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 130° (unkorr.) (CL., M.). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., M.). Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in HBr und das Benzylbetain (CL., M.). Bei Einw. von Alkali auf das Bromid oder das Benzylbetain entsteht das Lacton der 1-Benzyl-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 4280), das sich äußerst leicht zu 1-Benzyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3366) oxydiert (CL., *A.* **270**, 337; vgl. DECKER, HOOK, *B.* **37**, 1005).

Anhydrid, Cinchoninsäure-benzylbetain $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot \overset{+}{N}C_9H_6\cdot CO\cdot \overset{-}{O}$. Monoklin prismatische (STUHLMANN, *A.* **270**, 336; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 772) Tafeln mit 3 H_2O (aus Wasser) oder eisessighaltige gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmeckt intensiv bitter (CLAUS, MUCHALL, *B.* **18**, 365). Die eisessighaltigen Krystalle schmelzen bei 71° (CL., *A.* **270**, 336), die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 83—84°, wird gegen 110° wieder fest und schmilzt erneut bei 190° (Zers.) (CL., M.). Die wasserhaltige Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (CL., M.). Die wasserfreie Verbindung ist sehr hygroskopisch (CL., M.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat

2-Benzamino-benzoesäure und Benzoesäure (Cl., *A.* **270**, 344). Gibt mit Brom in wäßr. Lösung ein Additionsprodukt [orangerote Nadeln; F: 180° (Zers.)] (Cl., *B.* **18**, 1308). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (Cl., M.).

2 - Chlor - chinolin - carbonsäure - (4), 2 - Chlor - cinchoninsäure $C_{10}H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-cinchoninsäure mit Phosphorpentachlorid auf 100—120° und Kochen des entstandenen Säurechlorids mit verd. Soda-Lösung (Koenigs, *B.* **12**, 100; K., Körner, *B.* **16**, 2153, 2157). — Nadeln (aus Alkohol). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 170° das Ausgangsmaterial zurück (K.). Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung 2-Methoxy-cinchoninsäure (Mulert, *B.* **39**, 1904); reagiert analog mit Natriumäthylat (K., K.).

2-Chlor-cinchoninsäure-methylester $C_{11}H_8O_2NCl = NC_9H_5Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 2-Chlor-cinchoninsäure-chlorid in eisgekühltes Methanol (Mulert, *B.* **39**, 1903). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 89—90°.

2-Chlor-cinchoninsäure-chlorid $C_{10}H_5ONCl_2 = NC_9H_5Cl\cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-cinchoninsäure mit Thionylchlorid im Rohr auf 100° (Mulert, *B.* **39**, 1903). — F: 89—90°. — Ist sehr beständig gegen kaltes Wasser.

2-Chlor-cinchoninsäure-amid $C_{10}H_7ON_2Cl = NC_9H_5Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Ligroin-Lösung von 2-Chlor-cinchoninsäure-chlorid (Mulert, *B.* **39**, 1903). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 234—235°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt erneut bei 276—278°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol und Wasser.

2-Chlor-cinchoninsäure-anilid $C_{16}H_{11}ON_2Cl = NC_9H_5Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-cinchoninsäure-chlorid und Anilin in Ligroin (Mulert, *B.* **39**, 1903). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

3 - Chlor - chinolin - carbonsäure - (4), 3 - Chlor - cinchoninsäure $C_{10}H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 3-Chlor-4-methyl-chinolin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° und oxydiert das Reaktionsprodukt mit Salpetersäure (D: 1,4) (Ellinger, Flamand, *B.* **39**, 4389). — Krystalle (aus Alkohol). F: 262—263° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 3-Chlor-chinolin über.

5 - Nitro - chinolin - carbonsäure - (4), 5 - Nitro - cinchoninsäure $C_{10}H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Cinchoninsäure mit Salpeterschwefelsäure auf 60—70° (Koenigs, Lossow, *B.* **32**, 717). — Gelbliches Krystallpulver. Wird gegen 232° dunkel; F: 275—278° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und indifferenten organischen Lösungsmitteln, leicht in Eisessig. Leicht löslich in konz. Salzsäure. — Gibt bei der trocknen Destillation mit Silberpulver 5-Nitro-chinolin. Bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür erhält man 5-Amino-cinchoninsäure bezw. ihr Lactam (Syst. No. 3570). — $AgC_{10}H_5O_4N_2$. Gelblicher Niederschlag. Verpufft schwach beim Erhitzen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Bariumsalz. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich.

6 - Nitro - chinolin - carbonsäure - (4), 6 - Nitro - cinchoninsäure $C_{10}H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel[1]. *B.* Wurde neben anderen Produkten bei anhaltendem Kochen von „Chinoidin", einem bei der Chininfabrikation anfallenden Basengemisch (vgl. H. Emde in F. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 189) mit konz. Salpetersäure erhalten (Strache, *M.* **10**, 642, 645). — Schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung. — Beim Sublimieren des Hydrochlorids entsteht 6-Nitro-chinolin. — Hydrochlorid. Blätter (aus konz. Salzsäure). Wird durch warmes Wasser zerlegt.

4. ***Chinolin-carbonsäure-(5)*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 140—145° in Gegenwart von 3-Nitro-benzoesäure (Schlosser, Skraup, *M.* **2**, 519), neben sehr geringen Mengen Chinolin-carbonsäure-(7) (Sk., Brunner, *M.* **7**, 519) oder auf 160° in Gegenwart von Nitrobenzol (Lellmann, Alt, *A.* **237**, 318). Neben Chinolin-carbonsäure-(7) beim Kochen von 3-Amino-phthalsäure mit Glycerin und konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von 3-Nitro-phthalsäure (Tortelli, *G.* **16**, 367). Neben Chinolin-carbonsäure-(8) beim Erhitzen von Chinolin-dicarbonsäure-(5.8) bis auf 280° (Sk., Br., *M.* **7**, 153). Man destilliert das Natriumsalz der Chinolin-sulfonsäure-(5) mit Kaliumcyanid oder

[1]) Vgl. a. die Anmerkung bei Chinolsäure (S. 75).

wasserfreiem Kaliumferrocyanid und erhitzt das entstandene Chinolin-carbonsäure-(5)-nitril mit konz. Salzsäure auf 140—150° (BEDALL, O. FISCHER, *B.* **14**, 2574; **15**, 683; FI., KÖRNER, *B.* **17**, 765; LE., LANGE, *B.* **20**, 1449; LE., REUSCH, *B.* **21**, 397). Das Nitril entsteht neben Chinolin-carbonsäure-(8)-nitril auch beim Erhitzen des Natriumsalzes der Chinolin-sulfonsäure-(8) mit Kaliumcyanid (FI., *B.* **15**, 1980). Ferner erhält man das Nitril beim Eintragen von diazotiertem 5-Amino-chinolin in Kaliumcuprocyanid-Lösung (FREYDL, *M.* **8**, 581). — Krystallpulver (durch Sublimation). F: 338° (LE., A., *A.* **237**, 321; LE., LANGE, *B.* **20**, 1450; LE., REUSCH, *B.* **21**, 399), 338—340° (korr.) (v. JAKUBOWSKI, *B.* **43** [1910], 3027). Ist nach FREYDL (*M.* **8**, 582) bei 320°, nach BE., FI. (*B.* **14**, 2574) und To. (*G.* **16**, 371) bei 338°, nach SCH., SK. (*M.* **2**, 522) bei 357° noch nicht geschmolzen. Sublimiert unterhalb des Schmelzpunkts in wollartigen Mikrokrystallen (SCH., SK.). Unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (SCH., SK.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (SCH., SK.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) (FI., K., *B.* **17**, 765; vgl. LE., A., *A.* **237**, 323). Zerfällt beim Erhitzen mit Calciumoxyd in Chinolin und Kohlendioxyd (LE., A., *A.* **237**, 323; vgl. SCH., SK., *M.* **2**, 522).

$HO\cdot Cu(C_{10}H_6O_2N)$. Blauviolette, mikroskopische Blättchen mit $2H_2O$. Unlöslich in Wasser (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* **2**, 523). — $AgC_{10}H_6O_2N$. Farbloses Pulver mit $2H_2O$ (SCH., SK.). Wird beim Kochen krystallinisch (BEDALL, O. FISCHER, *B.* **14**, 2575). Ist ziemlich lichtbeständig (SCH., SK.; BE., FI.). Sehr schwer löslich in Wasser (SCH., SK.). — $2Ca(C_{10}H_6O_2N)_2 + C_{10}H_7O_2N + 6H_2O$. Nadeln. Merklich löslich in kaltem Wasser (SCH., SK.). — $Ca(C_{10}H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Krystalle (SCH., SK.). — $Zn(C_{10}H_6O_2N)_2$ (LELLMANN, LANGE, *B.* **20**, 1451). — $C_{10}H_7O_2N + HCl$. Nadeln und Prismen. Krystallisiert nach SCH., SK. mit $1^1/_2 H_2O$, nach LE., ALT (*A.* **237**, 322) mit $1H_2O$. Wird durch kaltes Wasser zerlegt; leicht löslich in Alkohol und in verd. Salzsäure, schwer in konz. Salzsäure (SCH., SK.). — $2C_{10}H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen oder Nadeln (SCH., SK.; LE., LA., *B.* **20**, 1449). Schwer löslich in Wasser und verd. Salzsäure (SCH., SK.).

Nitril, 5-Cyan-chinolin, [Chinolyl-(5)]-cyanid $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin); Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ (aus verd. Alkohol), die bei 70° schmelzen, an der Luft $1H_2O$ verlieren und dann bei 74,5° schmelzen, über konz. Schwefelsäure wasserfrei werden und dann bei 89° schmelzen (LELLMANN, REUSCH, *B.* **21**, 397); F: 87—88° (BEDALL, O. FISCHER, *B.* **14**, 2574). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff (B., F.). — $2C_{10}H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (LE., LANGE, *B.* **20**, 1449).

8-Brom-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{10}H_6O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-3-amino-benzoesäure mit Glycerin und konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol oder 2-Nitro-phenol auf ca. 160° (LELLMANN, ALT, *A.* **237**, 313). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 275°. Fast unlöslich in Wasser, Chloroform und Äther, leichter in heißem Alkohol und Eisessig. — Wird durch Zinn und konz. Salzsäure zu 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) reduziert. — $2C_{10}H_6O_2NBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle mit $4H_2O$.

HO₂C N Br

5. ***Chinolin-carbonsäure-(6)*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von 4-Amino-benzoesäure und 4-Nitro-benzoesäure mit Glycerin und konz. Schwefelsäure (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* **2**, 526; vgl. v. GEORGIEVICS, *M.* **12**, 306). Beim Behandeln von 6-Methyl-chinolin mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung (v. G., *M.* **12**, 309). Das Nitril erhält man bei der trocknen Destillation des Kaliumsalzes der Chinolin-sulfonsäure-(6) mit Kaliumcyanid (O. FISCHER, WILLMACK, *B.* **17**, 440; BIEDERMANN, *B.* **22**, 2762); man verseift das Nitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° (F., W.). — Prismen (durch Sublimation), mikroskopische Tafeln. F: 290—291° (SCH., SK.). Sublimiert schon unterhalb des Schmelzpunkts (SCH., SK.). Ist nahezu unzersetzt destillierbar (SCH., SK.). Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in warmem Alkohol (SCH., SK.). Sehr leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (SCH., SK.). — Salze: SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* **2**, 528. — Kupfersalz. Krystallwasserhaltige, blaugrüne, mikroskopische Blättchen. — $AgC_{10}H_6O_2N$. Gleicht dem Silbersalz der Chinolin-carbonsäure-(5). — $Ca(C_{10}H_6O_2N)_2$. Prismen mit $2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_7O_2N + HCl$. Nadeln oder Krystallpulver mit $1H_2O$. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_{10}H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Blätter.

HO₂C· N

Chinolin-carbonsäure-(6)-äthylester $C_{12}H_{11}O_2N = NC_9H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Chinolin-carbonsäure-(6) mit alkoh. Salzsäure (EINHORN, FEIBELMANN, *B.* **42**, 4854). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 50°. — $C_{12}H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Chinolin-carbonsäure-(6)-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{16}H_{20}O_2N_2 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Hydrochlorids der Chinolin-carbonsäure-(6) mit β-Diäthylamino-äthylalkohol und konz. Schwefelsäure (EINHORN, FEIBELMANN, *B.* **42**, 4855). — Bräunliches Öl. — $C_{16}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Gelbliche, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Wasser.

Chinolin-carbonsäure-(6)-amid $C_{10}H_8ON_2 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Auflösen von 6-Cyan-chinolin in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 153). — Schwach gelbliche Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 174°.

Chinolin-carbonsäure-(6)-oxymethylamid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-carbonsäure-(6)-amid mit Formaldehyd und Kaliumcarbonat-Lösung (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 154). — Mikroskopische Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 179°. — Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab.

Chinolin-carbonsäure-(6)-piperidinomethylamid $C_{16}H_{19}ON_3 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Beim Kochen von Chinolin-carbonsäure-(6)-amid mit wäßr. Formaldehyd-Lösung und Piperidin (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 155). — Nadeln (aus Essigester). F: 98°. Löslich in Chloroform. — $C_{16}H_{19}ON_3 + HCl$. Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton und Essigester.

Chinolin-carbonsäure-(6)-nitril, 6-Cyan-chinolin, [Chinolyl-(6)]-cyanid $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6 \cdot CN$. *B.* s. im Artikel Chinolin-carbonsäure-(6). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 131° (O. FISCHER, WILLMACK, *B.* **17**, 440), 135° (BIEDERMANN, *B.* **22**, 2762). Sublimiert in Nadeln (F., W.; B.). Löslich in Salzsäure mit roter Farbe (F., W.). — Wird beim Auflösen in konz. Schwefelsäure zum Amid (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 153), beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° zur Säure verseift (F., W.).

Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoxim $C_{10}H_9ON_3 = NC_9H_6 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $NC_9H_6 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Chinolin-carbonsäure-(6)-nitril mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in verd. Alkohol auf 100° (BIEDERMANN, *B.* **22**, 2762). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in heißem Wasser, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Säuren, schwerer in Alkalilauge. — Reduziert Silbernitrat-Lösung in der Wärme. Gibt beim Auflösen in heißem Essigsäureanhydrid 5-Methyl-3-[chinolyl-(6)]-1.2.4-oxdiazol $NC_9H_6 \cdot C \lessgtr^{N \cdot O}_{N} \geqslant C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4671), beim Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid 5-[2-Carboxy-phenyl]-3-[chinolyl-(6)]-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4674). Die Umsetzung mit Chlorameisensäureäthylester führt bei vorsichtiger Einw. zu Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoxim-O-carbonsäureäthylester, beim Erhitzen zu 5-Oxo-3-[chinolyl-(6)]-2.5 (bezw. 4.5)-dihydro-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4673). — Gibt in Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $C_{10}H_9ON_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_{10}H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen.

Chinolin-carbonsäure-(6)-ureidoxim $C_{11}H_{10}O_2N_4 = NC_9H_6 \cdot C(:N \cdot CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $NC_9H_6 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH_2):N \cdot OH$. *B.* Man behandelt das Hydrochlorid des Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoxims in wäßr. Lösung mit Kaliumcyanat (BIEDERMANN, *B.* **22**, 2766). — Nadeln (aus Wasser). F: 164,5° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Schwer löslich in Säuren, etwas leichter in Alkalilauge.

Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoximäthyläther $C_{12}H_{13}ON_3 = NC_9H_6 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $NC_9H_6 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoxim mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylat-Lösung (BIEDERMANN, *B.* **22**, 2763). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoximacetat $C_{12}H_{11}O_2N_3 = NC_9H_6 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $NC_9H_6 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Chinolin-carbonsaure-(6)-amidoxim mit Acetylchlorid in Äther (BIEDERMANN, *B.* **22**, 2765). — Nadeln (aus Benzol). F: 115°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Unlöslich in kalter Alkalilauge. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser oder Alkalilauge 5-Methyl-3-[chinolyl-(6)]-1.2.4-oxdiazol $NC_9H_6 \cdot C \lessgtr^{N \cdot O}_{N} \geqslant C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4671).

Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoxim-O-carbonsäureäthylester $C_{13}H_{13}O_3N_3 = NC_9H_6 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $NC_9H_6 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Chinolin-carbonsäure-(6)-amidoxim in Chloroform-Lösung mit Chlorameisensäureäthylester (BIEDERMANN, *B.* **22**, 2764). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Fast unlöslich in

Ligroin und kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Leicht löslich in Säuren. — Gibt beim Kochen mit Alkalilauge 5-Oxo-3-[chinolyl-(6)]-2.5 (bezw. 4.5)-dihydro-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4673).

Chinolin-[carbonsäure-(6)-amid]-hydroxyäthylat $C_{12}H_{14}O_2N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_9H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. — Jodid $C_{12}H_{13}ON_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Chinolin-carbonsäure-(6)-amid mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr auf 100—110° (EINHORN, *A.* **361**, **154**). Rot- oder grüngelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 229° (geringe Zersetzung).

6. ***Chinolin-carbonsäure-(7)*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In sehr geringer Menge neben Chinolin-carbonsäure-(5) beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Glycerin und konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von 3-Nitro-benzoesäure (SKRAUP, BRUNNER, *M.* 7, 519). Neben Chinolin-carbonsäure-(5) beim Erhitzen von 3-Amino-phthalsäure mit Glycerin und konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von 3-Nitro-phthalsäure (TORTELLI, *G.* **16**, 367). In geringer Menge bei der Einw. von Kaliumpermanganat und verd. Schwefelsäure auf Chinolin (v. GEORGIEVICS, *M.* **12**, 313). Entsteht beim Erhitzen von 7-Methyl-chinolin mit verd. Chromschwefelsäure im Rohr auf 150° (SK., BR., *M.* 7, 142). Beim Kochen von β-Dichinolyl (Syst. No. 3491) mit Chromtrioxyd in Eisessig (O. FISCHER, VAN LOO, *B.* **17**, 1901; **19**, 2473). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 247° (SK., BR.), 248—249° (F., v. L., *B.* **19**, 2473), 248,5—250° (T., *G.* **16**, 370). Sublimiert in wollartigen Flocken (T.). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol (T.). — Zerfällt beim Erhitzen für sich (T.) oder mit Calciumoxyd (SK., BR., *M.* 7, 143) in Chinolin und Kohlendioxyd. — $HO \cdot CuC_{10}H_6O_2N$. Grünes Krystallpulver mit 1 H_2O (SK., BR., *M.* 7, 143). — $AgC_{10}H_6O_2N$. Weißer Niederschlag (T.). — $C_{10}H_7O_2N + HCl$. Prismen mit 1 H_2O (aus Salzsäure). Triklin pinakoidal (BŘEZINA, *M.* 7, 144; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 763). Wird durch viel Wasser zerlegt. — $2C_{10}H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Prismen oder Nadeln (T.; SK., BR.). Monoklin prismatisch (BŘEZINA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 764).

HO₂C· [Formel]

7. ***Chinolin-carbonsäure-(8)*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-benzoesäure mit 2-Nitro-benzoesäure, Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 140—145° (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* **2**, 530). Bei der Oxydation von Chinolin-aldehyd-(8) mit verd. Chromschwefelsäure (HOWITZ, *B.* **35**, 1275). Beim Erhitzen von Chinolin-dicarbonsäure-(5.8) bis auf 280°, neben Chinolin-carbonsäure-(5) (SK., BRUNNER, *M.* 7, 152). Das Nitril entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes der Chinolin-sulfonsäure-(8) mit Kaliumcyanid (LA COSTE, *B.* **15**, 196; BEDALL, O. FISCHER, *B.* **15**, 683) unter vermindertem Druck (LELLMANN, REUSCH, *B.* **22**, 1391). Man verseift das Nitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (L., R.). — Nadeln (aus Wasser). F: 186—187,5° (SCH., SK.; SK., BR.), 187° (L., R.). Sublimiert oberhalb des Schmelzpunkts (SCH., SK.). Ist nahezu unzersetzt flüchtig (SCH., SK.). Merklich löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol (SCH., SK.). Leicht löslich in Säuren und Alkalilauge (SCH., SK.). — Wird von Kaliumpermanganat in konz. Schwefelsäure zu Chinolinsäure oxydiert (v. GEORGIEVICS, *M.* **12**, 311). — Die wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes wird auf Zusatz von Ferrosulfat vorübergehend dunkelpurpurrot und scheidet dann ein purpurrotes Krystallpulver aus (SCH., SK.).

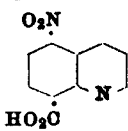
HO₂C [Formel]

Salze: SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* **2**, 532. — $Cu(C_{10}H_6O_2N)_2$. Lichtblaue, wasserhaltige Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $AgC_{10}H_6O_2N$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser. — $2Ca(C_{10}H_6O_2N)_2 + C_{10}H_7O_2N$. Nadeln. Leichter löslich in Wasser als das entsprechende Salz der Chinolin-carbonsäure-(6). — $2C_{10}H_7O_2N + HCl + 2H_2O$. Rötliche Prismen. Triklin pinakoidal (v. LANG, *M.* **2**, 532; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 763). — $C_{10}H_7O_2N + HCl$. Prismen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Alkohol. Wandelt sich beim Verdampfen der wäßr. Lösung in das vorangehende Salz um. — $2C_{10}H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln oder rote Krystallkörner (aus Salzsäure). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in heißer Salzsäure.

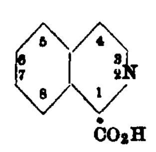
Nitril, 8-Cyan-chinolin, [Chinolyl-(8)]-cyanid $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6 \cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 84° (LELLMANN, REUSCH, *B.* **22**, 1391). — $2C_{10}H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser).

Hydroxymethylat $C_{11}H_{11}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot CO_2H$. — Jodid $C_{11}H_{10}O_2N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Chinolin-carbonsäure-(8) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (LA COSTE, *B.* **15**, 196). Goldgelbe Nadeln. Durch Behandeln mit Silberoxyd in wäßriger oder alkoholischer Lösung und Eindampfen der Flüssigkeit erhält man Chinolin-carbonsäure-(8).

3-Brom-chinolin-carbonsäure-(8) $C_{10}H_6O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(8) mit verd. Chromschwefelsäure (HOWITZ, SCHWENK, *B.* **38**, 1287). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 206—207°. Ist unzersetzt sublimierbar. Schwer löslich in siedendem Wasser. Leicht löslich in warmer Alkalilauge. — $Ba(C_{10}H_5O_2NBr)_2$. Nadeln.



5-Nitro-chinolin-carbonsäure-(8) $C_{10}H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-chinolin-aldehyd-(8) mit verd. Chromschwefelsäure (HOWITZ, NÖTHER, *B.* **39**, 2712). — Gelbliche Nadeln. F: 212°. Schwer löslich in kaltem Wasser.



8. ***Isochinolin-carbonsäure-(1), Isochinaldinsäure*** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben dem Amid (s. u.) und anderen Produkten bei Einw. von 36%iger Salzsäure auf 2-Benzoyl-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin (S. 66) bei gewöhnlicher Temperatur (REISSERT, *B.* **38**, 3428). — Krystalle (aus Benzol). F: 161° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Eisessig, Chloroform, Aceton und heißem Wasser, schwer in Wasser und Alkohol in der Kälte sowie in Benzol, sehr schwer in Ligroin.

Amid $C_{10}H_8ON_2 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Benzol). F: 168—169° (REISSERT, *B.* **38**, 3429). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin.

9. ***Isochinolin-carbonsäure-(5 oder 8)*** $C_{10}H_7O_2N$, Formel I oder II. *B.* Das Nitril entsteht bei der Destillation des Natriumsalzes der Isochinolin-sulfonsäure-(5 oder 8) mit Kaliumferrocyanid; man verseift das Nitril durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150—160° (JEITELES, *M.* **15**, 809). — Nadeln (aus Alkohol). F: 272° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung bei 100° Hemimellitsäure. Gibt mit Brom eine unbeständige Additionsverbindung. — $Cu(C_{10}H_6O_2N)_2$. Blaue Krystalle. Unlöslich in Wasser. — $C_{10}H_7O_2N + HCl$. Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_7O_2N + HNO_3$. Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 218—220° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{10}H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — Pikrat $C_{10}H_7O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 212—213°.

Nitril, 5 (oder 8)-Cyan-isochinolin $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6 \cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 135° (JEITELES, *M.* **15**, 809). Sublimiert bei 100—120° in farblosen Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol. Sehr leicht löslich in verd. Säuren. — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). Leicht löslich in heißer konz. Salzsäure.

2. Carbonsäuren $C_{11}H_9O_2N$.

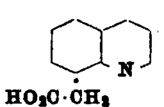
1. ***[Chinolyl-(2)]-essigsäure*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf das Natriumsalz der α-Oxy-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure (Syst. No. 3342) in Wasser (EINHORN, SHERMAN, *A.* **287**, 39). Beim Kochen von [Chinolyl-(2)]-acetaldehyd (Bd. XXI, S. 324) mit frisch gefälltem Silberoxyd in verd. Alkohol (EI., SH.). — Prismen (aus Methanol). F: 274—275°. Sublimierbar. — Das Silbersalz liefert bei der trocknen Destillation im Wasserstoffstrom Chinolin. — $AgC_{11}H_8O_2N$. Schuppen. — $Ca(C_{11}H_8O_2N)_2$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Dimorph: Nadeln und braunrote Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_{12}H_{11}O_2N = NC_9H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Lösung von [Chinolyl-(2)]-essigsäure in Methanol mit Chlorwasserstoff (EI., SH., *A.* **287**, 41). — Schuppen (aus Ligroin). F: 72°.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = NC_9H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (EI., SH., *A.* **287**, 41). — Tafeln (aus Ligroin). F: 67°.

2. ***[Chinolyl-(8)]-essigsäure*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril $C_{11}H_8N_2 = NC_9H_6 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 8-Chlormethyl-chinolin und Kaliumcyanid in Alkohol auf dem Wasserbad (CLAUS, D.R.P. 98272; *C.* **1898** II, 744; *Frdl.* **5**, 912; vgl. HOWITZ, NÖTHER, *B.* **39**, 2706). — Krystalle. F: 88° (C.).



3. ***3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2), 3-Methyl-chinaldinsäure*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3-Methyl-2-äthyl-chinolin mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1715; **18**, 1641). Bei längerem Erwärmen von 3-Methyl-2-[β.β'-dioxy-isopropyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 182) mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (KOENIGS, STOCKHAUSEN, *B.* **34**, 4332). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *B.* **18**, 1642; *Z. Kr.* **11**, 149; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 769). F: 144° (D., v. M., *B.* **18**, 1642; K., ST.). — Zerfällt bei 160° oder beim Erhitzen mit Natronkalk in Kohlendioxyd und 3-Methyl-chinolin; als Nebenprodukt entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{16}N_2$ [Nadeln (aus Alkohol). F: 145°; leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser; löslich in Säuren] (D., v. M., *B.* **17**, 1715; **18**, 1642).

4. ***2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3), Chinaldin-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von 2-Amino-benzaldehyd mit Acetessigester und einigen Tropfen Natronlauge und verseift den entstandenen Äthylester mit konz. Salzsäure im Rohr bei 150° (FRIEDLAENDER, GÖHRING, *B.* **16**, 1836; HANTZSCH, *B.* **19**, 37; CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 117 Anm.). Aus 2.3-Dimethyl-chinolin bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung (ROHDE, *B.* **22**, 267). Bei anhaltendem Kochen von 3-Cyan-chinaldin mit konz. Natronlauge (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 509). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (Zers.) (C., STEI.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser; gibt mit Salzsäure ein Hydrochlorid (F., G.). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in CO_2 und 2-Methyl-chinolin (F., G.; v. W.). Liefert beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Methyljodid im Rohr auf 150° das (nicht näher beschriebene) Hydrojodid des 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-methylesters; mit überschüssigem Methyljodid erhält man unter gleichen Bedingungen das Jodmethylat des Methylesters (S. 84) (C., STEI.). Beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° entsteht das Lacton der ω.ω.ω-Tris-oxymethyl-chinaldin-carbonsäure-(3) (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4300) (KOENIGS, *B.* **34**, 4324; K., STOCKHAUSEN, *B.* **34**, 4333). — $AgC_{11}H_8O_2N$. Krystalle. Unlöslich in Wasser (C., STEI.).

Methylester $C_{12}H_{11}O_2N = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-benzaldehyd und Acetessigsäure-methylester (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 116). Aus dem Silbersalz der Chinaldin-carbonsäure-(3) und Methyljodid bei 70° oder aus der freien Säure und Methyljodid in äquimolekularen Mengen im Rohr bei 150° (C., ST.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72°.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 71°; unzersetzt destillierbar; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; unverändert löslich in Mineralsäuren (FRIEDLAENDER, GÖHRING, *B.* **16**, 1836). — Gibt bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Äthylester der 5-Nitro- und der 8-Nitro-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3) (CLAUS, MOMBERGER, *J. pr.* [2] **56**, 375). Wird beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad oder mit verd. Salzsäure auf 120°, am besten mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150°, verseift (F., G.; CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 117 Anm.). Liefert mit konz. Ammoniak bei 180° im Autoklaven das Ammoniumsalz der Chinaldin-carbonsäure-(3); bei längerer Einw. bei 40—50° erhält man daneben das Amid (C., M., *J. pr.* [2] **56**, 388). Reagiert mit Methyljodid bei 100° unter Bildung von 2-Methyl-chinolin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-jodmethylat (C., ST., *A.* **282**, 109; vgl. HANTZSCH, *B.* **19**, 37). — $2C_{13}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (F., G.).

Propylester $C_{14}H_{15}O_2N = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Chinaldin-carbonsäure-(3) und Propylbromid im Rohr bei 100° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 124). — Prismen und Nadeln (aus Alkohol). F: 51°.

Benzylester $C_{18}H_{15}O_2N = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Chinaldin-carbonsäure-(3) und Benzylchlorid im Rohr bei 100° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 124). — Säulen. F: 82°.

Amid $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei wochenlanger Einw. von konz. Ammoniak auf 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester bei 40—50° (CLAUS, MOMBERGER, *J. pr.* [2] **56**, 389). — Krystalle.

Nitril, 3-Cyan-chinaldin $C_{11}H_8N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CN$. *B.* Bei der trocknen Destillation der 3-Cyan-chinaldin-carbonsäure-(4) (S. 171) (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 507). — Krystallwasserhaltige (?) Prismen (aus Wasser). F: 125—127°. Mit Wasserdampf flüchtig; destillierbar und sublimierbar. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren und in verd. Essigsäure. — Wird bei andauerndem Kochen mit konz. Natronlauge zu Chinaldin-carbonsäure-(3) verseift. — Chloroplatinat. Orangerote Nadeln. Ist bei 290° noch nicht

geschmolzen. Dissoziiert beim Kochen mit Wasser teilweise. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 208° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig.

2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Chinaldin-carbonsäure-(3)-methylbetains $C_{12}H_{13}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2H$. — Chlorid $C_{12}H_{12}O_2N\cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-chinolin-[carbonsäure-(3)-methylester]-chlormethylat mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 126). Säulen (aus Alkohol). F: 230° (Zers.). Schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol, leicht in heißem Wasser. Gibt beim Verreiben mit feuchtem Silberoxyd Chinaldin-carbonsäure-(3)-methylbetain.

Anhydrid, Chinaldin-carbonsäure-(3)-methylbetain $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_9H_5(CH_3)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Man verreibt 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-chlormethylat mit feuchtem Silberoxyd (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 127). — Krystalle (aus Alkohol + Äther), Platten und Säulen mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 144° (Zers.). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und in Wasser mit neutraler Reaktion; löslich in verd. Alkalien mit roter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° 2-Methyl-chinolin-[carbonsäure-(3)-methylester]-jodmethylat. — Schmeckt intensiv bitter.

2-Methyl-chinolin-[carbonsäure-(3)-methylester]-hydroxymethylat $C_{13}H_{15}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus dem Silbersalz der 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° oder aus der freien Säure beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 150° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 117); in besserer Ausbeute erhält man es bei der Umsetzung von 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-methylester mit der äquimolekularen Menge Methyljodid bei 100—120° (C., ST.). Das Jodid bildet sich auch aus Chinaldin-carbonsäure-(3)-methylbetain und Methyljodid bei 100° (C., ST.). — Verhalten des Chlorids oder Jodids gegenüber Alkalien und feuchtem Silberoxyd: C., ST., *A.* **282**, 120. — Chlorid $C_{13}H_{14}O_2N\cdot Cl$. Säulen (aus Alkohol + Äther). F: 157° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Jodid $C_{13}H_{14}O_2N\cdot I$. Gelbe Nadeln und Säulen (aus Wasser). F: 200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

2-Methyl-chinolin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-hydroxymethylat $C_{14}H_{17}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester und Methyljodid bei 100° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 109; vgl. HANTZSCH, *B.* **19**, 37). — Verhalten des Chlorids oder Jodids gegenüber Alkalien und feuchtem Silberoxyd: H.; C., ST.; vgl. DECKER, *J. pr.* [2] **47**, 235. — Chlorid $C_{14}H_{16}O_2N\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 158° (Zers.) (C., ST.). — Jodid $C_{14}H_{16}O_2N\cdot I$. Gelbe Säulen oder Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 208° (Zers.) (C., ST.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (H.). — $2C_{14}H_{16}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 216—218° (Zers.) (H.).

2-Methyl-chinolin-[carbonsäure-(3)-propylester]-hydroxymethylat $C_{15}H_{19}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{15}H_{18}O_2N\cdot I$. *B.* Aus 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-propylester und Methyljodid bei 100° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 124). Gelbe Nadeln. F: 186° (Zers.).

2-Methyl-chinolin-[carbonsäure-(3)-benzylester]-hydroxymethylat $C_{19}H_{19}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{19}H_{18}O_2N\cdot I$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 125). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 172° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser.

2-Methyl-chinolin-[carbonsäure-(3)-methylester]-hydroxyäthylat $C_{14}H_{17}O_3N = (HO)(C_2H_5)NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-methylester mit Äthyljodid auf 160° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 121). — Verhalten des Jodids gegen Alkalien: C., ST. — Chlorid $C_{14}H_{16}O_2N\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 150° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Bromid $C_{14}H_{16}O_2N\cdot Br$. Prismen (aus Wasser). F: 154°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{14}H_{16}O_2N\cdot I$. Gelbe Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 210° (Zers.). Leichter löslich in Wasser und Alkohol als das isomere Jodmethylat des 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylesters. — $2C_{14}H_{16}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus Salzsäure).

2-Methyl-chinolin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-hydroxyäthylat $C_{15}H_{19}O_3N = (HO)(C_2H_5)NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht bei längerem Erhitzen von 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester und Äthyljodid im Rohr auf 150—180° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 113). — Verhalten des Jodids gegen Silberoxyd oder Alkalien: C., ST. — Chlorid $C_{15}H_{18}O_2N\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 146° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Bromid $C_{15}H_{18}O_2N\cdot Br$. Prismen (aus Wasser). F: 217°; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (C., ST., *A.* **282**, 123). — Jodid $C_{15}H_{18}O_2N\cdot I$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 236° (Zers.). — $2C_{15}H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Salzsäure). F: 238° (Zers.).

8-Chlor-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3), 8-Chlor-chinaldin-carbonsäure-(3) $C_{11}H_8O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 8-Amino-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3437), behandelt das Reaktionsprodukt mit Kupferchlorür und verseift den entstandenen Äthylester durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (CLAUS, MOMBERGER, *J. pr.* [2] **56**, 383, 384). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{12}O_2NCl = NC_9H_4Cl(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Blättchen (aus Alkohol). F: 92°; leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und Wasser (C., M., *J. pr.* [2] **56**, 383). — $2C_{13}H_{12}O_2NCl + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 205°.

5-Nitro-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3), 5-Nitro-chinaldin-carbonsäure-(3) $C_{11}H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, REMFRY, *B.* **38**, 2775. — *B.* Man verseift den Äthylester mit konz. Salzsäure und zersetzt das entstandene Hydrochlorid mit Alkalilauge (CLAUS, MOMBERGER, *J. pr.* [2] **56**, 384). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 236°; unlöslich in Wasser (C., M.). — Liefert beim Erhitzen mit $10^0/_0$iger Schwefelsäure auf 150° 5-Nitro-chinaldin (C., M.). — Hydrochlorid. Gelbrote, säulenförmige Krystalle. F: 215° (Zers.); löslich in Wasser (C., M.).

Äthylester $C_{13}H_{12}O_4N_2 = NC_9H_4(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester in Salpeterschwefelsäure, neben 8-Nitro-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (CLAUS, MOMBERGER, *J. pr.* [2] **56**, 375). — Gelbliche Nadeln. F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser. — Wird von wäßr. Laugen kaum, von alkoh. Laugen erst bei längerem Kochen verseift. — $2C_{13}H_{12}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 232°.

8-Nitro-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3), 8-Nitro-chinaldin-carbonsäure-(3) $C_{11}H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Verseifen des Äthylesters mit konz. Salzsäure (CL., M., *J. pr.* [2] **56**, 376). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 196° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — Beim Erhitzen mit $10^0/_0$iger Schwefelsäure im Rohr auf 150° entsteht 8-Nitro-chinaldin. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 204°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{12}O_4N_2 = NC_9H_4(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. beim Äthylester der 5-Nitro-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3). — Gelbliche Säulen. F: 137°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (CL., M.). Wird von wäßr. Laugen kaum, von alkoh. Laugen erst bei längerem Kochen verseift. — $2C_{13}H_{12}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Krystalle. Wird bei 120° wasserfrei und zersetzt sich bei 175—195°.

5. ***4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2), 4-Methyl-chinaldinsäure, Lepidin-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10-stündigem Erwärmen von 4-Methyl-2-[β-oxy-äthyl]-chinolin mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1327). Das Oxalat entsteht bei der Oxydation der Lepidin-[β-acrylsäure]-(2) mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung (K., M., *B.* **37**, 1332). Bei der Oxydation von γ-Methyl-chinophthalon (Bd. XXI, S. 545) mit Salpetersäure (D: 1,4) (K., M., *B.* **37**, 1333) — Hellgelbe Krystalle mit $1^1/_2H_2O$ (aus Wasser); wird bei 105° wasserfrei und schmilzt bei 153° bis 154° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. — Gibt beim Erhitzen auf 170—180° Lepidin und Kohlendioxyd. Die wäßr. Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrosulfat-Lösung rotgelb. — Ammoniumsalz. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung gibt mit Metallsalzen amorphe Niederschläge. — Hydrochlorid. Mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbrote Krystalle (aus Salzsäure). F: 210—212° (Zers.). — Oxalat. Gelbe Nadeln. F: 182°.

6. ***2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Methyl-cinchoninsäure, Chinaldin-carbonsäure-(4)*** („Aniluvitoninsäure") $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Anilin mit Acetaldehyd und Brenztraubensäure in absol Alkohol (v. MILLER, *B.* **24**, 1918). Aus Brenztraubensäure-anil (Bd. XII, S. 516) beim Kochen mit Wasser (BÖTTINGER, *A.* **188**, 337; **191**, 321) oder Alkohol (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 466). Bei der Oxydation von 2.4-Dimethyl-chinolin mit Chromschwefelsäure (BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 411; Höchster Farbw.,

D. R. P. 35133; *Frdl.* **1**, 192). Bei mehrstündigem Erwärmen von Isatin mit überschüssigem Aceton in 5%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **33**, 100; **38**, 582; **56**, 284). — Krystallwasserhaltige, leicht verwitternde Nadeln (aus Wasser) (PF., *J. pr.* [2] **56**, 285). F: 241—242° (Bö., *A.* **191**, 323; PF., *J. pr.* [2] **56**, 285), 246° (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 466). Sublimiert unter starker Verkohlung (Bö., *A.* **191**, 323). Fast unlöslich in siedendem Chloroform (S.) und in Petroläther, schwer löslich in Äther, Benzol, kaltem Alkohol und kaltem Wasser, leicht in heißem Eisessig (PF., *J. pr.* [2] **56**, 285); löslich in verd. Säuren (Bö., *A.* **191**, 323), löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (S.). Die Salze mit Säuren werden leicht hydrolysiert, die Salze mit Basen sind beständiger (PF., *J. pr.* [2] **56**, 285). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (S.) oder beim Erhitzen mit Natronkalk oder Ätzkalk Chinaldin (Bö., *B.* **14**, 91; **16**, 2359; BE., *J. pr.* [2] **33**, 413; KÜSEL, *B.* **19**, 2250). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumcarbonat 6-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) (Syst. No. 3311); mit Permanganat in verd. Schwefelsäure erhält man N-Acetyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 337) (v. M., *B.* **24**, 1919; vgl. Bö., *B.* **14**, 134). Einw. von Reduktionsmitteln: Bö., *A.* **191**, 330; *B.* **14**, 91. Das Hydrochlorid liefert mit Brom in Chloroform ein öliges Produkt, das an der Luft oder in Gegenwart von Wasser das Brom leicht wieder abgibt (Bö., *B.* **16**, 2357). Erhitzt man das Hydrochlorid mit Methyljodid in Methanol, so erhält man ein jodhaltiges Derivat (gelbe, cantharidenglänzende Krystalle; zersetzt sich bei 164°, schmilzt bei ca. 213°) (Bö., *B.* **16**, 2359). Gibt beim Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid und Zinkchlorid bei 170—180° das Phthalon der 2-Methyl-cinchoninsäure (Syst. No. 3367) (PF., *J. pr.* [2] **56**, 292; vgl. Bö., *B.* **16**, 2359).

Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 288). — $Ba(C_{11}H_8O_2N)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (BÖTTINGER, *A.* **191**, 329; *B.* **14**, 91; PF., *J. pr.* [2] **56**, 289). — $AgC_{11}H_8O_2N$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser; leicht löslich in verd. Salpetersäure und in Ammoniak (PF., *J. pr.* [2] **33**, 100; **56**, 289; BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 412). — Hydrochlorid. Nadeln. Löslich in warmem Alkohol; leicht löslich in verd. Salzsäure. Wird von Wasser hydrolysiert (Bö., *A.* **191** 326). — $C_{11}H_9O_2N + HBr + H_2O$. Spieße (aus gesättigter Lösung in mäßig starker Bromwasserstoffsäure). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (PF., *J. pr.* [2] **56**, 287). — $C_{11}H_9O_2N + HBr + 2H_2O$. Krystalle (aus verdünnter wäßriger Lösung). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (Bö., *B.* **16**, 2358; PF., *J. pr.* [2] **56**, 286). — $2C_{11}H_9O_2N + H_2Cr_2O_7$. Orangerote Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich von 100—105° ab und verpufft bei höherer Temperatur (PF., *J. pr.* [2] **56**, 287). — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln; F: 220° (Zers.) (Bö., *A.* **191**, 327; *B.* **14**, 91; **16**, 2358; PF., *J. pr.* [2] **56**, 286). — Pikrat $C_{11}H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Grüngelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191° (PF., *J. pr.* [2] **56**, 288).

Methylester $C_{12}H_{11}O_2N = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan (H. MEYER, *M.* **28**, 51). — F: 61—62°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Ist in nicht ganz reinem Zustand leicht veränderlich; färbt sich an der Luft rot. Nicht unzersetzt destillierbar.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-cinchoninsäure und alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 289). — Prismen (aus Petroläther). F: 77°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Aceton, sehr schwer in siedendem Wasser. — $2C_{13}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 203° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°.

Amid $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt den Äthylester mit Ammoniak (D: 0,880) im Rohr auf 100° (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 291) oder schüttelt eine alkoh. Lösung des Methylesters mit wäßr. Ammoniak (H. MEYER, *M.* **28**, 52). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 238° (M.), 239° (PF.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser (PF.). Reagiert mit Bromlauge unter Bildung von 4-Amino-chinaldin (M.).

7. ***2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(5), Chinaldin-carbonsäure-(5)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, REMFRY, *B.* **38**, 2775. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von 3-Amino-benzoesäure-hydrochlorid mit Paraldehyd und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 941). Beim Erhitzen von Chinaldin-aldehyd-(5) mit Chromschwefelsäure oder mit frisch gefälltem Silberoxyd in Wasser (ECKHARDT, *B.* **22**, 281). Beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-chinolin mit Chromschwefelsäure (v. MILLER, *B.* **23**, 2263). Das Hydrochlorid erhält man beim Erhitzen von 5-Cyan-chinaldin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130—150° (RIST, *B.* **23**, 3486; RICHARD, *B.* **23**, 3489). — Nadeln (aus Alkohol). F: 285° (Zers.); unter teilweiser Zersetzung sublimierbar (D., v. M.). Unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin und Chloroform (v. M.), fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol (D., v. M.); löslich in kaltem Ammoniak und in

warmen Säuren (v. M.). — $Cu(C_{11}H_8O_2N)_2 + 3H_2O$. Zersetzt sich beim Erwärmen (D., v. M.). — $AgC_{11}H_8O_2N$. Krystalle (D., v. M.). — $Ca(C_{11}H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Wird bei 200° wasserfrei. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Essigsäure (D., v. M.). — $C_{11}H_9O_2N + HCl + H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (D., v. M.). — $2C_{11}H_9O_2N + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (D., v. M.). — $4C_{11}H_9O_2N + 4HCl + PtCl_4$ (?). Prismen (D., v. M.).

Nitril, 5-Cyan-chinaldin $C_{11}H_8N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. DECKER, REMFRY, *B.* **38**, 2775. — *B.* In schlechter Ausbeute beim Diazotieren von 5-Amino-chinaldin und nachfolgenden Verkochen des Gemisches mit Kaliumkupfercyanür (RIST, *B.* **23**, 3486). Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes der 2-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 3378) mit Kaliumcyanid (RICHARD, *B.* **23**, 3489). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser) (RICH.). F: 82°; verliert das Krystallwasser über konz. Schwefelsäure und schmilzt dann bei 104°; ist mit Wasserdampf flüchtig; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser; sehr leicht in Säuren (RIST). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130—150° 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(5) (RIST; RICH.).

8. ***2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(6), Chinaldin-carbonsäure-(6)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Umsetzung von salzsaurer 4-Amino-benzoesäure mit Paraldehyd und konz. Salzsäure erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbad (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 939). Bei der Oxydation von 2.6-Dimethyl-chinolin mit Chromsäuregemisch (v. M., *B.* **23**, 2263). — Nadeln (aus Alkohol). F: 259° (D., v. M.), 256° (v. M.). Unter teilweiser Zersetzung sublimierbar; sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol (D., v. M.). — $Cu(C_{11}H_8O_2N)_2 + 6H_2O$. Blättchen (D., v. M.). — $AgC_{11}H_8O_2N$. Krystallpulver (D., v. M.). — $Ca(C_{11}H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Wird bei 250° wasserfrei. Schwer löslich in Essigsäure (D., v. M.). — $C_{11}H_9O_2N + HCl + H_2O$. Prismen (aus Salzsäure). Leicht löslich in Wasser; schwer löslich in Salzsäure (D., v. M.). — $2C_{11}H_9O_2N + H_2Cr_2O_7$. Rote Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (D., v. M.). — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Tafeln (aus sehr verd. Salzsäure). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem salzsäurehaltigem Wasser (D., v. M.).

9. ***2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(8), Chinaldin-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von 13 g Paraldehyd auf 25 g salzsaure 2-Amino-benzoesäure in 30 g konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 943). Bei 4—5-tägigem Erwärmen von 2.8-Dimethyl-chinolin mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (v. M., *B.* **23**, 2259). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). F: 151°; löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol; leicht löslich in Säuren und Alkalien (D., v. M.). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt teilweise unter Bildung von Chinaldin (D., v. M.). — $Cu(C_{11}H_8O_2N)_2 + 1^1/_2H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln. Verliert bei 100° 1 Mol H_2O (D., v. M.). — Calciumsalz. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (D., v. M.). — $C_{11}H_9O_2N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Färbt sich an der Luft rötlich (D., v. M.). — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (D., v. M.).

10. ***3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Methyl-cinchoninsäure*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *V.* In Pflanzen der Gattung Syndesmon thalictroides Hoffmg. unter gewissen pathologischen Verhältnissen (BEATTIE, *Am.* **40**, 425). — *B.* Man erhitzt eine Lösung von 3.4-Dimethyl-chinolin mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (v. MILLER, *B.* **23**, 2257). Bei längerem Erhitzen von Isatin und Propionaldoxim in 40%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (ORNSTEIN, *B.* **40**, 1088). — Blättchen mit 2 H_2O (aus Wasser) (O.). F: 254° (O.). Unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser (v. M.). — Liefert bei der Destillation mit Natronkalk (v. M.) oder bei der Destillation des Bariumsalzes mit Bariumhydroxyd (BEA.) 3-Methyl-chinolin. Gibt beim Schmelzen mit 5 Tln. Kaliumhydroxyd und 2 Tln. Wasser 2-Oxy-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (O.). — $AgC_{11}H_8O_2N$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Säuren und Ammoniak (O.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 240—241°; wird durch Wasser hydrolysiert (O.). — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 8H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (O.). — Pikrat $C_{11}H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 222—223° (O.).

Methylester $C_{12}H_{11}O_2N = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der 3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) und Methanol oder aus der freien Säure und Diazomethan

(H. Meyer, *M.* **27**, 37; **28**, 35; vgl. Ornstein, *B.* **40**, 1090). — Nadeln (aus Methanol). F: 77° (M., *M.* **27**, 37). — Wird beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 130° verseift (M., *M.* **27**, 38).

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der 3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) im Rohr bei 100—150° (Ornstein, *B.* **40**, 1090). — Krystallisiert nicht. — $2C_{13}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Plättchen (aus Wasser). F: 224—225°. — Pikrat $C_{13}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°.

Chlorid $C_{11}H_8ONCl = NC_9H_5(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus 3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) und Thionylchlorid in der Siedehitze (H. Meyer, *M.* **27**, 37) oder im Rohr bei 100° (Ornstein, *B.* **40**, 1090; vgl. M., *M.* **28**, 36). — Nadeln (aus Chloroform und Ligroin). F: 175°; unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (M.).

Amid $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (H. Meyer, *M.* **27**, 38) in Benzol (Ornstein, *B.* **40**, 1090). — Nadeln (aus Wasser). F: 229° bis 230° (M.), 228—229° (O.). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol (M.). — Wird von siedender 10%iger Kalilauge nur langsam verseift und bleibt bei 3-stdg. Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 130° unverändert (M.).

Anilid $C_{17}H_{14}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid der 3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) und Anilin in Benzol (Ornstein, *B.* **40**, 1091). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 238—239°.

2-Chlor-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Chlor-3-methyl-cinchoninsäure $C_{11}H_8O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2-Oxy-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit überschüssigem Thionylchlorid im Rohr auf 100° und kocht das erhaltene Chlorid mit Wasser (Ornstein, *B.* **40**, 1092). — Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 191—192°. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 120° 2-Oxy-3-methyl-cinchoninsäure.

Methylester $C_{12}H_{10}O_2NCl = NC_9H_4Cl(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Eindampfen des Chlorids mit Methanol (Ornstein, *B.* **40**, 1093). — Nadeln (aus Äther). F: 78—79° (O.). — Gibt mit überschüssigem Methylalkohol bei 100° 2-Oxy-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4)-methylester (H. Meyer, *M.* **28**, 37).

Chlorid $C_{11}H_7ONCl_2 = NC_9H_4Cl(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Man erhitzt 2-Oxy-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Thionylchlorid im Rohr auf 100° (Ornstein, *B.* **40**, 1092) oder mit Phosphorpentachlorid unter gewöhnlichem Druck (H. Meyer, *M.* **28**, 37). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 52°; leicht löslich in indifferenten Lösungsmitteln (O.). — Gibt beim Kochen mit Wasser 2-Chlor-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (O.). Beim Eindampfen mit Methanol erhält man den Methylester der 2-Chlor-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (O.).

Amid $C_{11}H_9ON_2Cl = NC_9H_4Cl(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 2-Chlor-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4)-chlorid in Ligroin (Ornstein, *B.* **40**, 1093). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 270—271°. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° das Amid der 2-Oxy-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4).

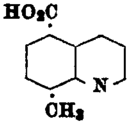
Anilid $C_{17}H_{13}ON_2Cl = NC_9H_4Cl(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4)-chlorid und überschüssigem Anilin in Ligroin (Ornstein, *B.* **40**, 1093). — Flocken (aus Alkohol). F: 267—268°.

11. ***4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(6), Lepidin-carbonsäure-(6)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 4.6-Dimethyl-chinolin mit Chromschwefelsäure in der Siedehitze (v. Miller, *B.* **23**, 2265). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 250—270° unter Zersetzung. — Gibt beim Destillieren mit Natronkalk Lepidin.

12. ***6-Methyl-chinolin-carbonsäure-(5)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 6-Methyl-5-cyan-chinolin $C_{11}H_8N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CN$. *B.* Man behandelt diazotiertes 5-Amino-6-methyl-chinolin mit Kaliumkupfercyanür (Finger, Breitwieser, *J. pr.* [2] **79**, 454). — Krystalle (aus Benzin). F: 104—105°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Dekahydro-p-toluchinolin (Bd. XX, S. 158).

13. ***8-Methyl-chinolin-carbonsäure-(5)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5.8-Dimethyl-chinolin mit 22%iger Salpetersäure auf 170° (Lellmann, Alt, *A.* **237**, 310). — Pulver. F: 286°. — Liefert bei der trocknen Destillation mit Ätzkalk 8-Methyl-chinolin. — $Ca(C_{11}H_8O_2N)_2$. Krystalle. — $C_{11}H_9O_2N + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Salzsäure). Wird von Wasser teilweise hydrolysiert. — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Gelbe Nadeln.



14. ***6-Methyl-chinolin-carbonsäure-(7)*** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot$ $HO_2C\cdot$ N

Nitril, 6-Methyl-7-cyan-chinolin $C_{11}H_8N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(7) mit Kaliumcyanid (EDINGER, BÜHLER, *B.* **42**, 4317). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 133°. — $C_{11}H_8N_2 + HCl$. Zersetzt sich bei 244°. — Pikrat $C_{11}H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 266°.

3. Carbonsäuren $C_{12}H_{11}O_2N$.

1. ***2-Methyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{——} C\cdot CO_2H \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3004). — Flocken (aus der alkal. Lösung durch verd. Schwefelsäure gefällt). F: 115° (Zers.).

Äthylester $C_{14}H_{15}O_2N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{——} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch gemeinsame Reduktion von Isonitrosoacetophenon und Acetessigester mit Zinkstaub und 75%iger Essigsäure (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3003). Aus salzsaurem ω-Amino-acetophenon, Acetessigester und Natriumacetat in 75%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (K., L.). — Krystalle (aus Methanol oder Benzol). F: 105°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalien.

2. ***2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{l} HC \text{——} C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2593; BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 3881). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig), rötliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 175° an, schmilzt bei 190° (L., P.); F: 185° (Zers.) (B., F.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol (L., P.).

Äthylester $C_{14}H_{15}O_2N = \begin{array}{l} HC \text{——} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 820) durch Einw. von überschüssigem wäßrigem Ammoniak (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2593). Aus δ-Oxo-α-imino-α-phenyl-pentan-γ-carbonsäure-äthylester (Bd. X, S. 821) beim Aufbewahren im Exsiccator, beim Erhitzen auf 150°, beim Kochen der Lösungen in Äther oder Benzol oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 3880). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Methanol). F: 120° (L., P.), 116—117° (B., F.).

1.2-Dimethyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{17}O_2N = \begin{array}{l} HC \text{——} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Einw. von konzentrierter wäßriger Methylamin-Lösung auf α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2594). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

1-Allyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{15}O_2N = \begin{array}{l} HC \text{——} C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester mit Allylamin und etwas absol. Alkohol im Rohr auf 130° und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2594). — Prismen (aus Benzol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Gibt bei der Destillation 1-Allyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol.

2-Methyl-1.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{15}O_2N = \begin{array}{l} HC \text{——} C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2595). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 226°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol. — Gibt bei der Destillation 2-Methyl-1.5-diphenyl-pyrrol.

Äthylester $C_{20}H_{19}O_2N = \begin{array}{l} HC \text{——} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester und Anilin in siedendem Eisessig (LEDERER, PAAL, *B.* **18**, 2595). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 100°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und verd. Alkohol.

1-[2-Nitro-phenyl]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{20}H_{18}O_4N_2 = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BORSCHE, TITSINGH, *B.* 40, 5012). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°.

1-[3-Nitro-phenyl]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{20}H_{18}O_4N_2 = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BORSCHE, TITSINGH, *B.* 40, 5011). — Citronengelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 146—147°.

1-[4-Nitro-phenyl]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{20}H_{18}O_4N_2 = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BORSCHE, TITSINGH, *B.* 40, 5012). — Gelbrote Tafeln (aus Alkohol). F: 116—117°.

1-o-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{19}H_{17}O_2N = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Umsetzung von α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester mit o-Toluidin in siedendem Eisessig und Verseifung des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2596). — Prismen (aus Alkohol). F: 199°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Gibt bei der Destillation 1-o-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol.

1-p-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{19}H_{17}O_2N = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2597). — Blättchen (aus Eisessig). F: 227°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Gibt bei der Destillation 1-p-Tolyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol.

Äthylester $C_{21}H_{21}O_2N = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester und p-Toluidin in siedendem Eisessig (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2597). — Säulen (aus Benzol + Ligroin), Blätter (aus Eisessig). F: 115°.

1-α-Naphthyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{22}H_{17}O_2N = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester mit α-Naphthylamin auf 130° und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2598). — Nadeln. F: 244°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Liefert bei der Destillation 1-α-Naphthyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol.

1-β-Naphthyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{22}H_{17}O_2N = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2599). — Nadeln. F: 249°. Löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert bei der Destillation 1-β-Naphthyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol.

Äthylester $C_{24}H_{21}O_2N = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester und β-Naphthylamin in siedendem Eisessig (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2598). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115°.

2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(1) $C_{14}H_{13}O_4N = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Verseifung der nachfolgenden Verbindung mit alkoh. Kalilauge (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3160). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform, Ligroin, Benzol und Wasser.

2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(1) $C_{16}H_{17}O_4N = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester und Glykokoll in Eisessig (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3160). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 131°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Leicht löslich in Alkalien.

1-[3-Carboxy-phenyl]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{19}H_{15}O_4N$ =

$$\begin{array}{l} HC \text{———————} C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$$

. *B.* Durch Verseifung der nachfolgenden Verbindung mit alkoh. Kalilauge (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 3162). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210°; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

1-[3-Carboxy-phenyl]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{21}H_{19}O_4N$ =

$$\begin{array}{l} HC \text{———————} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$$

. *B.* Aus α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester und 3-Amino-benzoesäure in Eisessig (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 3162). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 160°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Ammoniumsalz. Blättchen (aus Wasser).

1.1′-Äthylen-bis-[2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] $C_{26}H_{24}O_4N_2$ =

$$\begin{array}{l} HO_2C\cdot C:C(CH_3) \\ HC:C(C_6H_5) \end{array}\!\!>\!N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\!<\!\!\begin{array}{l} C(CH_3):C\cdot CO_2H \\ C(C_6H_5):CH \end{array}$$

. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 3159). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°; zersetzt sich bei höherer Temperatur. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und in konz. Salzsäure, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

Diäthylester $C_{30}H_{32}O_4N_2$ =

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:C(CH_3) \\ HC:C(C_6H_5) \end{array}\!\!>\!N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N\!<\!\!\begin{array}{l} C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C(C_6H_5):CH \end{array}$$

. *B.* Aus Äthylendiamin und α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester in der Kälte (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 3158). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 197°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Unlöslich in Salzsäure.

1-[2-Amino-phenyl]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{20}H_{20}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{l} HC \text{———————} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$$

. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (S. 90) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5012). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109°. Zersetzt sich an der Luft.

1-[3-Amino-phenyl]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{20}H_{20}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{l} HC \text{———————} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$$

. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (S. 90) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5011). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

1.1′-m-Phenylen-bis-[2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{34}H_{32}O_4N_2$ =

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:C(CH_3) \\ HC:C(C_6H_5) \end{array}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot N\!<\!\!\begin{array}{l} C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C(C_6H_5):CH \end{array}$$

. *B.* Aus 1 Mol m-Phenylendiamin und 2 Mol α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester in Eisessig (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 3161). — Nadeln. F: 185°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in konz. Salzsäure.

1-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{20}H_{20}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{l} HC \text{———————} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$$

. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (S. 90) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5012). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161—162°. — Unbeständig.

1.1′-[Diphenylen-(4.4′)]-bis-[2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] $C_{40}H_{36}O_4N_2$ =

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}C(CH_3) \\ HC:C(C_6H_5) \end{array}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N\!<\!\!\begin{array}{l} C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C(C_6H_5):CH \end{array}$$

. *B.* Aus 1 Mol Benzidin und 2 Mol α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester in Eisessig (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 3161). — Gelbliche Nadeln. F: 178—179°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig.

1-[4-Benzolazo-phenyl]-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{24}H_{19}O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} HO_2C\cdot C:C(CH_3) \\ HC:C(C_6H_5) \end{array}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$$

. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (S. 92) mit

alkoh. Kalilauge (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 3163). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 195°; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Eisessig, unlöslich in Wasser sowie in konz. Salzsäure.

Äthylester $C_{28}H_{23}O_2N_3$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:C(CH_3)$ / $HC:C(C_6H_5)$ $>N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol und α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylester in Eisessig (PAAL, SCHNEIDER, *B.* **19**, 3162). — Tiefrote Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. leicht in Benzol und Ligroin.

3. ***2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(4)*** $C_{12}H_{11}O_2N$ = $HO_2C\cdot C$——CH / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 3885). — Rötliche Flocken. F: 145°. — Geht bei Einw. von warmem Wasser in 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol über.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_2N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$——CH / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Neben α-Oxo-δ-imino-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure-äthylester (Bd. X, S. 820) aus Acetonyl-benzoyl-essigsäureäthylester und Ammoniak in absol. Äther (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 3884). Aus α-Oxo-δ-imino-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure-äthylester beim Aufbewahren im Exsiccator oder bei kurzem Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (B., F.). — Blätter (aus verd. Methanol), Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 81°. — Gibt beim Kochen mit 2%iger Kalilauge und etwas Alkohol 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(4), beim Kochen mit 10%iger Kalilauge 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol.

2-Methyl-1.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(4) $C_{18}H_{15}O_2N$ = $HO_2C\cdot C$——CH / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit 2%iger alkoholischer Kalilauge (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1928). — Blättchen (aus Alkohol). F: 267° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 2-Methyl-1.5-diphenyl-pyrrol.

Äthylester $C_{20}H_{19}O_2N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$——CH / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetonyl-benzoyl-essigsäureäthylester und Anilin in siedendem Eisessig (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1928). — Nadeln (aus Methanol). F: 133,5°.

4. ***β-[Chinolyl-(2)]-propionsäure, Chinaldylessigsäure*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von β-[Chinolyl-(2)]-acrylsäure mit Zinn und konz. Salzsäure (EINHORN, SHERMAN, *A.* **287**, 29), mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge (EI., SH.) oder mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor in siedendem Eisessig (KOENIGS, *B.* **33**, 220). — Blätter (aus Benzol). F: 122—123° (EI., SH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Ligroin und Wasser (EI., SH.). — $Ca(C_{12}H_{10}O_2N)_2$. Nadeln; fast unlöslich in allen Lösungsmitteln (EI., SH.). — $2C_{12}H_{10}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 197° (Zers.) (EI., SH.).

[Formel: Chinolinring mit N, in 2-Stellung $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$]

Amid $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_9H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 149—150° (EINHORN, SHERMAN, *A.* **287**, 31). Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther.

β-Brom-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure $C_{12}H_{10}O_2NBr = NC_9H_6\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei der Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig auf β-[Chinolyl-(2)]-acrylsäure allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 100° (EINHORN, LEHNKERING, *A.* **246**, 167). — Beim Zufügen von Soda-Lösung zu einer kalten wäßrigen Suspension des Hydrobromids entsteht das Natriumsalz der β-Oxy-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure, das beim Aufbewahren oder Erwärmen der Lösung in das entsprechende Lacton übergeht. Beim Eintragen des Hydrobromids in siedende konzentrierte Kaliumcarbonat-Lösung erhält man 2-Vinyl-chinolin. Das Hydrobromid liefert beim Behandeln mit überschüssiger Alkalilauge β-[Chinolyl-(2)]-acrylsäure, beim Behandeln mit überschüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur β-Oxy-β-[chinolyl-(2)]-propionsäureamid. — $C_{12}H_{10}O_2NBr + HBr$. Gelbliche Krystalle (aus Bromwasserstoff-Eisessig). Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung.

5. ***β-[Chinolyl-(4)]-propionsäure, Lepidylessigsäure*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von β-[Chinolyl-(4)]-acrylsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphor in siedendem Eisessig (KOENIGS, MÜLLER, *B.* **37**,1339). — Nadeln (aus Wasser). F: 202—203°. Leicht löslich in Alkohol, siedendem Aceton und heißem Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol β-[1.2.3.4-Tetrahydro-chinolyl-(4)]-propionsäure. — Kupfersalz. Violettblaue Krystalle (aus Wasser). — Chloroplatinat. Gelbe Tafeln (aus Wasser).

6. ***3-Äthyl-chinolin-carbonsäure-(2), 3-Äthyl-chinaldinsäure*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 3-Äthyl-2-propyl-chinolin mit Chromsäure in verd. Schwefelsäure (KAHN, *B.* **18**, 3368). — Nadeln mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). F: 148° (Zers.). Schwer löslich in Äther, leichter in Wasser. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3-Äthyl-chinolin. — $Cu(C_{12}H_{10}O_2N)_2$. Hellblaues, mikrokrystallinisches Pulver. — Chloroplatinat. Nadeln (aus Salzsäure). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 153°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

7. ***2-Äthyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Äthyl-cinchoninsäure*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anilin, Propionaldehyd und Brenztraubensäure in siedendem absolutem Alkohol (DOEBNER, *A.* **242**, 270). — Nadeln oder Blättchen mit $2H_2O$ (aus Wasser oder Alkohol). F: 173°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther und in heißem Wasser. — Gibt bei der Destillation mit Natronkalk 2-Äthyl-chinolin. — $AgC_{12}H_{10}O_2N$. Schwer löslich. — $C_{12}H_{11}O_2N + HCl$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{12}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

8. ***3-Äthyl-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Äthyl-cinchoninsäure*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Isatin in 40—50%iger Kalilauge mit Butyraldoxim (MULERT, *B.* **39**, 1904). — Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). F: 222°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, Aceton und kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — $AgC_{12}H_{10}O_2N + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Säuren und in Ammoniak. — $2C_{12}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Krystalle (aus Salzsäure).

Methylester $C_{13}H_{13}O_2N = NC_9H_5(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem salzsauren Chlorid (s. u.) und siedendem Methanol (MULERT, *B.* **39**, 1906). — Prismen (aus Äther). F: 37—38°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Chlorid $C_{12}H_{10}ONCl = NC_9H_5(C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von Thionylchlorid auf 3-Äthyl-cinchoninsäure (MULERT, *B.* **39**, 1906). — $C_{12}H_{10}ONCl + HCl$. Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 174—175°.

Amid $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak-Gas auf das in Chloroform gelöste salzsaure Chlorid (MULERT, *B.* **39**, 1906). — Nadeln (aus Wasser). F: 220—221°. Leicht löslich in heißem Wasser, Benzol, Aceton und Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Anhydrid des 3-Äthyl-chinolin-carbonsäure-(4)-hydroxymethylats, 3-Äthyl-cinchoninsäure-methylbetain $C_{13}H_{13}O_2N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_9H_5(C_2H_5)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 3-Äthyl-cinchoninsäure in Methanol auf dem Wasserbad (MULERT, *B.* **39**, 1905). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 261°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Schmeckt bitter. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung beim Erwärmen eine rote Färbung.

9. ***2.3-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2.3-Dimethyl-cinchoninsäure*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyläthylketon und einer Lösung von Isatin in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 314). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 310°. — Gibt bei der Destillation mit Kalk 2.3-Dimethyl-chinolin.

10. ***2.3-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(6)*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2.3.6-Trimethyl-chinolin mit Chromsäure (v. MILLER, *B.* **23**, 2269). — Bräunliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: ca. 270° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk 2.3-Dimethyl-chinolin. — $Cu(C_{12}H_{10}O_2N)_2 + H_2O$.

11. ***4.6-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(2), 4.6-Dimethyl-chinaldinsäure*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf α'-p-Tolylimino-α-p-toluidino-α-methyl-glutarsäure-diäthylester (Bd. XII, S. 980) (SIMON, *C. r.* **147**, 127). — Zersetzt sich bei 265°.

12. ***2.6-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2.6-Dimethyl-cinchoninsäure*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von p-Toluidin auf Brenztraubensäure in Äther (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 474). Aus 5-Methyl-isatin und Aceton in alkal. Lösung (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **38**, 584; **56**, 318). — Blättchen (aus Wasser). F: 261° (Zers.) (PF.), 265° (Zers.) (S.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (S., *C. r.* **146**, 1402). — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (S.) oder bei der Destillation mit Kalk (PF.) 2.6-Dimethyl-chinolin. — $AgC_{12}H_{10}O_2N$ (bei 100—110°). Sehr schwer löslich in Wasser (PF.). — $2C_{12}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Gibt $1^1/_2H_2O$ bei 100—110°, den Rest des Krystallwassers erst bei 125° ab. F: 243—244° (Zers.) (PF.).

Äthylester $C_{14}H_{15}O_2N = NC_9H_4(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 74° (SIMON, *C. r.* **146**, 1402).

13. ***2.8-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2.8-Dimethyl-cinchoninsäure*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Toluidin und Brenztraubensäure in Äther, neben anderen Verbindungen (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 478). — F: 252°.

14. ***6.8-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(2), 6.8-Dimethyl-chinaldinsäure*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von o.p-Dimethyl-chinophthalon (Bd. XXI, S. 548) mit Chromsäure in heißem Wasser (PANAJOTOW, *B.* **28**, 1513). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung; sehr schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol.

15. ***2.8-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(6)*** $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2.6.8-Trimethyl-chinolin mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (PANAJOTOW, *B.* **20**, 38). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung. Sublimiert teilweise unzersetzt in langen Nadeln. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. — Gibt bei der Destillation mit Kalk 2.8-Dimethyl-chinolin. — $AgC_{12}H_{10}O_2N + H_2O$. Krystallinisch. — $Ba(C_{12}H_{10}O_2N)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orangegelbe Nadeln. — Pikrat $C_{12}H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 221°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

4. Carbonsäuren $C_{13}H_{13}O_2N$.

1. ***β-[5-Phenyl-pyrryl-(2)]-propionsäure*** $C_{13}H_{13}O_2N$ = $\underset{C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}{HC\!=\!=\!=\!CH}$. *B.* Aus δ-Phenacyl-lävulinsäure und Ammoniumacetat in siedendem Eisessig (KEHRER, *B.* **34**, 1266; **35**, 2010). — Blättchen (aus Chloroform oder Äther). F: 140—141°. In der Kälte sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Essigester, leicht in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung. — $AgC_{13}H_{12}O_2N$. Gelblich. Schmilzt unterhalb 100°. — $Ca(C_{13}H_{12}O_2N)_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

2. ***2-Propyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Propyl-cinchoninsäure*** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anilin, Brenztraubensäure und Butyraldehyd (TONELLA, *R.* **16**, 361). — Krystalle mit $2H_2O$. F: 152,5°. — Liefert bei der Destillation mit Natronkalk 2-Propyl-chinolin.

3. ***3-Isopropyl-chinolin-carbonsäure-(2), 3-Isopropyl-chinaldinsäure*** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3-Isopropyl-2-isobutyl-chinolin mit Chromsäure in ca. 30%iger Schwefelsäure (SPADY, *B.* **18**, 3379). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 188—189°. Fast unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol. Ziemlich leicht löslich in verd. Salzsäure und Salpetersäure, fast unlöslich in kalter verdünnter Schwefelsäure; ziemlich leicht löslich in verd. Kalilauge, leicht in heißer Soda-Lösung. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3-Isopropyl-chinolin. Bei der Destillation mit

Ätzkalk erhält man Chinolin und ein bei 192° schmelzendes Dichinolyl-(3.7′ oder 4.7′). — $AgC_{13}H_{12}O_2N + C_{13}H_{13}O_2N + HNO_3$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in verd. Salpetersäure. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{13}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Schwer löslich in Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt.

4. ***2-Isopropyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Isopropyl-cinchoninsäure*** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anilin, Brenztraubensäure und Isobutyraldehyd in siedendem Alkohol (DOEBNER, *A.* **242**, 276). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen mit $1^1/_2$ H_2O (aus Wasser oder Alkohol), monokline (?) Krystalle (aus Äther) (D.). F: 155° (KOENIGS, *B.* **32**, 227). Schwer löslich in kaltem Wasser (D.). — Liefert bei der Destillation mit Natronkalk 2-Isopropyl-chinolin (D.). — $AgC_{13}H_{12}O_2N$ (D.). — $C_{13}H_{13}O_2N + HCl$. Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (D.). — $2C_{13}H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln (D.). — $4C_{13}H_{13}O_2N + 4HCl + PtCl_4 + H_2O$. Fleischfarbene Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser (D.).

5. ***6-Methyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin mit Chromsäure in heißer verdünnter Schwefelsäure (HARZ, *B.* **18**, 3393). Aus 6-Methyl-2-äthyl-chinolin-aldehyd-(3) durch Oxydation mit Silberoxyd und Wasser (v. MILLER, *B.* **23**, 2267). — Trikline Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser); F: 142—143° (unter schwacher Zersetzung) (H.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 6-Methyl-2-äthyl-chinolin (H.). — $NaC_{13}H_{12}O_2N + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (H.). — $Cu(C_{13}H_{12}O_2N)_2$. Blauer, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (H.). — $AgC_{13}H_{12}O_2N + C_{13}H_{13}O_2N$. Gallerte; geht beim Erhitzen in ein körniges, sehr lichtbeständiges Pulver über (H.). — $Ba(C_{13}H_{12}O_2N)_2 + {}^1/_2H_2O$. Gelbliche Nadeln (H.).

Äthylester $C_{15}H_{17}O_2N = NC_9H_4(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Säure in absol. Alkohol (HARZ, *B.* **18**, 3394). — Wasser- oder alkoholhaltige Nadeln. Verwittert rasch an der Luft. Schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter Zersetzung bei 170—190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Wird durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch verseift.

6. ***3-Methyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(8)*** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthranilsäure und überschüssigem Propionaldehyd, anfangs in der Kälte, dann bei 100° (NIEMENTOWSKI, ORZECHOWSKI, *B.* **28**, 2814). Durch Oxydation von 3.8-Dimethyl-2-äthyl-chinolin mit Chromsäure in starker Schwefelsäure (v. MILLER, *B.* **23**, 2268). — Gelbliche Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus Wasser). F: 221° (N., O.), 215—216° (v. M.). Löslich in Eisessig und Äthylacetat, schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und siedendem Wasser, fast unlöslich in Äther (N., O.). — Gibt bei der Destillation 3-Methyl-2-äthyl-chinolin (v. M.; N., O.). — $Ba(C_{13}H_{12}O_2N)_2 + {}^1/_2$ H_2O. Hellgelbe Blättchen; ziemlich leicht löslich in Wasser (v. M.).

7. ***6-Methyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2-äthyl-cinchoninsäure*** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluidin, Brenztraubensäure und Propionaldehyd in Alkohol (v. MILLER, *B.* **23**, 2266). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 244—248° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Gibt bei der trocknen Destillation 6-Methyl-2-äthyl-chinolin. — $AgC_{13}H_{12}O_2N$. Gallertartiger Niederschlag. — $Ba(C_{13}H_{12}O_2N)_2$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser).

8. ***1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol-carbonsäure-(3)*** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzen von Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure und Erwärmen des entstandenen Phenylhydrazons mit konz. Salzsäure bis zum beginnenden Sieden (PERKIN, *Soc.* **85**, 428). — Krystalle (aus Benzol). F: ca. 195°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther.

9. ***1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol-carbonsäure-(2 oder 4)*** $C_{13}H_{13}O_2N$, Formel I oder II. *B.* Aus dem Phenylhydrazon der Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1) (Bd. XV, S. 348)



beim Erwärmen mit Mineralsäuren (BAEYER, TUTEIN, *B.* **22**, 2185). — F: 230°; zersetzt sich bei höherer Temperatur.

5. Carbonsäuren $C_{14}H_{15}O_2N$.

1. *2-Isobutyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Isobutyl-cinchoninsäure* $C_{14}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anilin, Brenztraubensäure und Isovaleraldehyd in Alkohol bei mehrstündigem Erwärmen (DOEBNER, *A.* **242**, 280). — Blättchen mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 186°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk 2-Isobutyl-chinolin. — $AgC_{14}H_{14}O_2N$. Flockiger Niederschlag. — $C_{14}H_{15}O_2N + HCl + H_2O$. Blättchen. — $2C_{14}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe, körnige Krystalle.

[Formel: Chinolinring mit CO_2H in 4 und $CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ in 2]

2. *3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(8)* $C_{14}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3.6.8-Trimethyl-2-äthyl-chinolin mit Chromsäure in starker Schwefelsäure (v. MILLER, *B.* **23**, 2273). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 182—183°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther. — Bei der trocknen Destillation entsteht 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin.

[Formel: Chinolinring mit CH_3 in 6 und 3, C_2H_5 in 2, HO_2C in 8]

6. 3-n-Amyl-2-n-hexyl-chinolin-carbonsäure-(8)

$C_{21}H_{29}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Önanthylidenanthranilsäure beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder konz. Alkalilaugen, beim Erhitzen mit Önanthol auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Acetanhydrid (NIEMENTOWSKI, ORZECHOWSKI, *B.* **28**, 2818, 2819, 2820). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). Rhombisch (FOCK, *B.* **28**, 2818; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 769). F: 69°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Erhitzen für sich oder bei der Destillation mit Zinkstaub 3-n-Amyl-2-n-hexyl-chinolin. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 200°.

[Formel: Chinolinring mit $[CH_2]_4 \cdot CH_3$ in 3, $[CH_2]_5 \cdot CH_3$ in 2, HO_2C in 8]

8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_{12}H_9O_2N$.

1. *2-β-Pyridyl-benzoesäure* $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2) (S. 174) auf 180—185° (SKRAUP, COBENZL, *M.* **4**, 450). — Krystallfäden (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 185° (SK., C.). Unzersetzt destillierbar (SK., C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (SK., C.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 397. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in verd. Schwefelsäure Nicotinsäure (SK., C.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk entsteht 3-Phenyl-pyridin (SK., C.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine bräunliche Färbung (SK., C.). — $Cu(C_{12}H_8O_2N)_2$ + aq. Rötlichviolette Krystalle. Unlöslich in Wasser (SK., C.). — $Ca(C_{12}H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (SK., C.).

[Formel: Pyridinring mit $C_6H_4 \cdot CO_2H$ in 3]

2. *6-Phenyl-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Phenyl-picolinsäure* $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin mit der 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat (SCHOLTZ, *B.* **28**, 1728). — Nadeln (aus Wasser). F: 109°. Sehr leicht löslich in Alkohol sowie in Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen auf 190—200° 2-Phenyl-pyridin. — Gibt mit Ferrosulfat in Wasser eine rote Färbung. — $AgC_{12}H_8O_2N$. Nadeln (aus Wasser).

[Formel: Pyridinring mit C_6H_5 in 6 und CO_2H in 2]

3. *β-[Chinolyl-(2)]-acrylsäure, Chinaldylidenessigsäure* $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 118) mit Kaliumcarbonat-Lösung (v. MILLER, SPADY, *B.* **18**, 3403; **19**, 132; EINHORN, *B.* **19**, 908) oder mit alkoh. Kalilauge (EI., LEHNKERING, *A.* **246**, 164; EI., SHERMAN, *A.* **287**, 27). — Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 190—195° (v. M., SP.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung bei 0° je nach den Bedingungen Chinolin-aldehyd-(2) (Bd. XXI, S. 322) (v. M., SP.) oder α.β-Dioxy-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure (Syst. No. 3352) (EI., SH., *A.* **287**, 35). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure, mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in siedendem Eisessig β-[Chinolyl-(2)]-propionsäure (EI., SH., *A.* **287**, 29; KOENIGS, *B.* **33**, 220); bei energischer Reduktion mit Natrium und Alkohol, mit Natriumamalgam und Natronlauge

[Formel: Chinolinring mit $CH:CH \cdot CO_2H$ in 2]

oder mit Zinn und Salzsäure erhält man β-[1.2.3.4-Tetrahydro-chinolyl-(2)]-propionsäure (S. 60) bezw. ihr Lactam (Bd. XXI, S. 319) (K.; vgl. Ei., Sh.). Gibt mit Bromwasserstoff-Eisessig das Hydrobromid der β-Brom-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure (S. 92) (Ei., L., *A.* **246**, 167). — $AgC_{12}H_8O_2N$. Farbloser Niederschlag, der sich am Licht schwärzt (Ei., Sh., *A.* **287**, 28). — $Ba(C_{12}H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (Ei., Sh., *A.* **287**, 27).

Äthylester $C_{14}H_{13}O_2N = NC_9H_6 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Ligroin). F: 73° (Einhorn, Sherman, *A.* **287**, 28).

Amid $C_{12}H_{10}ON_2 = NC_9H_6 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 175—176° (Einhorn, Sherman, *A.* **287**, 28). Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol.

4. ***β-[Chinolyl-(4)]-acrylsäure, Lepidylidenessigsäure*** $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 118) durch Einw. von siedender alkoholischer Kalilauge (Koenigs, Müller, *B.* **37**, 1338). — Nadeln (aus Alkohol + Essigsäure). F: 250—255° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Eisessig β-[Chinolyl-(4)]-propionsäure. — Metallsalze: K., M. — Hydrochlorid. Nadeln. — $2C_{12}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

[Formel: Chinolin mit CH:CH·CO₂H in 4-Stellung, N]

2. Carbonsäuren $C_{13}H_{11}O_2N$.

1. ***β-[4-Methyl-chinolyl-(2)]-acrylsäure, Lepidin-[β-acrylsäure]-(2)*** $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-α-propenyl]-chinolin [1]) durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (Koenigs, Mengel, *B.* **37**, 1331; vgl. a. Spallino, Cucchiaroni, *G.* **42** I [1912], 520). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (Zers.). Schwer löslich in Wasser (K., M.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Soda-Lösung das Oxalat der 4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2) (K., M.). — $2C_{13}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt oberhalb 300° (K., M.).

[Formel: CH₃, N, ·CH:CH·CO₂H]

2. ***β-[2-Methyl-chinolyl-(5)]-acrylsäure, Chinaldin-[β-acrylsäure]-(5)*** $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Decker, Remfry, *B.* **38**, 2775. — *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-zimtsäure mit Paraldehyd und konz. Salzsäure auf 150° (Eckhardt, *B.* **22**, 272). — Monokline (Haushofer) Prismen (aus Alkohol). F: 246° (Zers.); sehr schwer löslich in Äther, Chloroform und Ligroin, etwas leichter in Alkohol, Aceton und Benzol (E.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Soda-Lösung 2-Methyl-chinolin-aldehyd-(5) (E.). Wird von Chromschwefelsäure nur schwer angegriffen (E.). Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Chloral Chloralchinaldin-[β-acrylsäure]-(5) (Syst. No. 3344) und eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_5N_2Cl_3$ (s. u.) (E.). — Fällungsreaktionen: E., *B.* **22**, 276. — Salze: E., *B.* **22**, 274. — $AgC_{13}H_{10}O_2N + 2H_2O$. Krystallinisch. — $AgC_{13}H_{10}O_2N + 4H_2O$. Krystallinisch. — Calciumsalz. Nadeln (aus Wasser). — $C_{13}H_{11}O_2N + HCl + H_2O$. Rhombische Nadeln. — Chromat. Orangerote Nadeln. — $C_{13}H_{11}O_2N + HNO_3 + H_2O$. Nadeln. — $2C_{13}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. — Pikrat $C_{13}H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 150—152°. Löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, sehr schwer löslich in Äther.

[Formel: HO₂C·CH:CH, N, ·CH₃]

Verbindung $C_{28}H_{22}O_5N_2Cl_3$. *B.* Neben Chloralchinaldin-[β-acrylsäure]-(5) beim Erwärmen von Chinaldin-[β-acrylsäure]-(5) mit überschüssigem Chloral auf dem Wasserbad (Eckhardt, *B.* **22**, 283). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Die Lösung in Salpetersäure fluoresciert blau. — $C_{28}H_{22}O_5N_2Cl_3 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 217°.

3. ***β-[2-Methyl-chinolyl-(6)]-acrylsäure, Chinaldin-[β-acrylsäure]-(6)*** $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-zimtsäure mit Paraldehyd und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. Miller, Kinkelin, *B.* **18**, 3235). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 240—250°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkalien, schwer in verd. Säuren. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung 2-Methyl-chinolin-aldehyd-(6). — $C_{13}H_{11}O_2N + HCl + H_2O$. Prismen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Salzsäure. — $C_{13}H_{11}O_2N + HNO_3 + H_2O$. Prismen (aus verd. Salpetersäure). Sehr schwer löslich in verd. Salpetersäure. — $2C_{13}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Prismen. Gibt das Krystallwasser erst bei 200° vollständig ab.

[Formel: HO₂C·CH:CH·, N, ·CH₃]

---

[1]) Zur Konstitution vgl. 4-Methyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin, Bd. XXI, S. 121.

4. ***β-[2-Methyl-chinolyl-(7)]-acrylsäure, Chinaldin-[β-acrylsäure]-(7)*** $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Wurde einmal als Nebenprodukt bei der Darstellung von Chinaldin-[β-acrylsäure]-(5) (S. 97) aus 3-Amino-zimtsäure, Paraldehyd und konz. Salzsäure bei 150° erhalten (ECKHARDT, *B.* **22**, 273). — Krystalle mit $^1/_2$ C_2H_6O (aus Alkohol). F: 204°.

3. Carbonsäuren $C_{14}H_{13}O_2N$.

1. ***2-[β-(α-Pyridyl)-äthyl]-benzoesäure, Dihydro-α-stilbazol-carbonsäure-(2')*** $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von α-Pyrophthalon (Bd. XXI, S. 531) mit Zinkstaub und verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (GAEBELÉ, *B.* **36**, 3916). — Die freie Säure wurde nicht isoliert. Beim Behandeln der wäßr. Lösung des Hydrochlorids mit Alkalicarbonat entsteht 2-α-Pyridyl-hydrindon-(1) (Bd. XXI, S. 341). — $C_{14}H_{13}O_2N + HCl$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 158°.

2. ***4-β-Phenäthyl-pyridin-carbonsäure-(3), 4-β-Phenäthyl-nicotinsäure, Dihydro-γ-stilbazol-carbonsäure-(3)*** $C_{14}H_{13}O_2N$, Formel I. *B.* Aus der Verbindung der Formel II (Syst. No. 4283) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 150° (FELS, *B.* **37**, 2146). — Blättchen. F: 156—157°. Unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in Wasser. Unlöslich in Salzsäure (D: 1,10), löslich in verdünnterer Salzsäure. — Gibt bei der Destillation mit Kalk oder beim Erhitzen mit Eisessig und Acetanhydrid im Rohr auf 230° 4-β-Phenäthyl-pyridin. — $AgC_{14}H_{12}O_2N$. Krystallinisch. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 166—167°. — Weitere Salze: F., *B.* **37**, 2147.

3. ***2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dimethyl-4-phenyl-nicotinsäure*** $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-monoäthylester (S. 176) bis auf 300° (HANTZSCH, *B.* **17**, 2911; Höchster Farbw., D. R. P. 32280; *Frdl.* **1**, 202) sowie (neben anderen Produkten) bei der trocknen Destillation von 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 440); man verseift den Äthylester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (HA., *B.* **17**, 2912). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser) (HA.). Wird bei 120—130° wasserfrei und schmilzt dann bei 189—190° (HA.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser (HA.). — $Cu(C_{14}H_{12}O_2N)_2$. Violettes Pulver; unlöslich in Wasser (HA.). — $2C_{14}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangerote Prismen; wird bei 110—115° unter Gelbfärbung wasserfrei (HA.).

Äthylester $C_{16}H_{17}O_2N = NC_5H(CH_3)_2(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Dickflüssig. Kp: 316—320° (HANTZSCH, *B.* **17**, 2912). Leicht löslich in verd. Säuren. — $2C_{16}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Krystallaggregate. F: 196° (Zers.).

Anhydrid des 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylats, 2.6-Dimethyl-4-phenyl-nicotinsäure-methylbetain $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5H(CH_3)_2(C_6H_5)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-jodmethylat (s. u.) durch Einw. von warmer alkoholischer Kalilauge (HANTZSCH, *B.* **17**, 2914). — Rasch verwitternde Tafeln mit $1C_6H_6$ (aus Benzol); krystallisiert bisweilen, namentlich aus konz. Lösungen oder beim Impfen mit benzolfreier Substanz, in kleineren, benzolfreien Tafeln. F: 160—161°. Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser und Äther. Löslich in starker Salzsäure. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170—180° 1.2-Dimethyl-4-phenyl-pyridon-(6) (Bd. XXI, S. 325) und Essigsäure.

2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-hydroxymethylat $C_{17}H_{21}O_3N = (HO)(CH_3)NC_5H(CH_3)_2(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{17}H_{20}O_2N\cdot I$. *B.* Aus dem Äthylester und Methyljodid bei 100° (HANTZSCH, *B.* **17**, 2913). Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Geht bei Einw. von heißer alkoholischer Kalilauge in 2.6-Dimethyl-4-phenyl-nicotinsäure-methylbetain (s. o.) über.

4. ***β-[6.8-Dimethyl-chinolyl-(2)]-acrylsäure*** $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6.8-Dimethyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 123) mit Kaliumcarbonat-Lösung (PANAJOTOW, *B.* **20**, 42). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 180° und geht in ein bei 210° schmelzendes Produkt über. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung 6.8-Dimethyl-chinolin-aldehyd-(2) (Bd. XXI, S. 326) (P., *B.* **23**, 1471).

5. ***1.2.3.4 - Tetrahydro - acridin - carbonsäure - (9)*** $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Cyclohexanon auf eine Lösung von Isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei Wasserbad-Temperatur (BORSCHE, *B.* **41**, 2207). — Blättchen (aus Alkohol). F: 284—286° (Zers.). 1 g löst sich in ca. 125 cm³ siedendem Alkohol; schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren und in wäßr. Ammoniak. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin, bei der Destillation über Bleioxyd-Bimsstein Acridin. — $C_{14}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 233°. Spaltet beim Aufbewahren oder beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab.

9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_{13}H_9O_2N$.

1. ***6.7 - Benzo - indol - carbonsäure - (2)*** („α-Naphthindolcarbonsäure") $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Brenztraubensäureäthylester-α-naphthylhydrazon (Bd. XV, S. 567) mit Zinkchlorid auf 195° und kocht den erhaltenen Äthylester mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (SCHLIEPER, *A.* **239**, 232, 233). — Nadeln. F: 202°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. — Geht beim Erhitzen auf 210—220° in 6.7-Benzo-indol (Bd. XX, S. 432) über.

Äthylester $C_{15}H_{13}O_2N = C_{10}H_6<{CH \atop NH}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei 6.7-Benzo-indol-carbonsäure-(2). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (SCHLIEPER, *A.* **239**, 232). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Benzol und Eisessig.

2. ***4.5 - Benzo - indol - carbonsäure - (2)*** („β-Naphthindolcarbonsäure") $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 1 g Brenztraubensäureäthylester-β-naphthylhydrazon (Bd. XV, S. 574) mit 1—2 g Zinkchlorid auf 195° und Kochen des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge, neben 4.5-Benzo-indol (SCHLIEPER, *A.* **236**, 180). — Blättchen (aus Äther oder Essigsäure). Schmilzt bei 226° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Äther und kaltem Eisessig, viel leichter in Alkohol.

3. ***Carbazol - carbonsäure - (1)*** $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 241899; *C.* **1912** I, 299; *Frdl.* **10**, 260; BRISCOE, PLANT, *Soc.* **1928**, 1990. — *B.* Beim Erhitzen von Carbazol-Kalium (Bd. XX, S. 435) im Kohlendioxydstrom auf 270° (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **12**, 272). — Hellblau fluorescierende Schuppen oder Prismen (aus Alkohol). F: 271—272°; sublimiert in Blättchen; sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Äther; zerfällt bei raschem Erhitzen für sich oder leichter mit Kalk in Carbazol und Kohlendioxyd (C., S.). — $AgC_{13}H_8O_2N$. Pulver. Schwer löslich in Wasser (C., S.). — $Ba(C_{13}H_8O_2N)_2$ (bei 105°). Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser (C., S.).

4. ***Carbazol-carbonsäure-(2)*** $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. I. G. Farbenind., D. R. P. 555312; *C.* **1932** II, 2532; *Frdl.* **19**, 798; PLANT, WILLIAMS, *Soc.* **1934**, 1142. — *B.* Beim Schmelzen von 2-Acetyl-carbazol (Bd. XXI, S. 342) mit Kaliumhydroxyd (BORSCHE, FEISE, *B.* **40**, 381). — Nadeln (aus Alkohol). F: 320—322° (B., F.).

Äthylester $C_{15}H_{13}O_2N = HNC_{12}H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von Carbazol-carbonsäure-(2) mit Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (BORSCHE, FEISE, *B.* **40**, 382). — Blättchen. F: 184°.

2. Carbonsäuren $C_{14}H_{11}O_2N$.

1. ***β-[6-Phenyl-pyridyl-(2)]-acrylsäure*** $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf 2-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-6-phenyl-pyridin (Bd. XXI, S. 126) (OLLENDORFF, *B.* **35**, 2785). — $2C_{14}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 204°.

2. ***9.10-Dihydro-acridin-carbonsäure-(9)*** $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

10-Methyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 10-Methyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CN)}{N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von N-Methyl-acridiniumchlorid mit Kaliumcyanid-Lösung in Gegenwart von Äther (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 2004). — Nadeln (aus Alkohol), Spieße (aus Essigsäure). F: 143°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Äther und Ligroin, leichter in Alkohol, Benzol und Toluol, sehr leicht in Eisessig; die Lösungen in indifferenten Mitteln sind farblos, die essigsaure Lösung ist gelb; schwer löslich in verd. Säuren, etwas löslicher in konz. Mineralsäuren; die salzsaure Lösung ist gelbrot, die alkoholisch-salzsaure Lösung rein gelb. — Färbt sich beim Aufbewahren am Licht erst braun, dann schwarz unter Bildung von N-Methyl-acridon (Bd. XXI, S. 335). Liefert mit alkoh. Kalilauge in der Wärme oder mit Wasserstoffperoxyd in Alkohol in der Kälte N-Methyl-acridon. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure bilden sich N-Methyl-acridiniumsalze und wenig N-Methyl-acridon. — $2C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich allmählich oberhalb 200°. — Pikrat $C_{15}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 189°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

3. ***9.10-Dihydro-phenanthridin-carbonsäure-(9)*** $C_{14}H_{11}O_2N$, Formel I.

I. $HO_2C \cdot HC$ ... N H   II. $NC \cdot HC$ ... N CH_3

10-Methyl-9.10-dihydro-phenanthridin-carbonsäure-(9)-nitril, 10-Methyl-9-cyan-9.10-dihydro-phenanthridin $C_{15}H_{12}N_2$, Formel II. *B.* Aus Phenanthridinjodmethylat in alkoh. Lösung und Kaliumcyanid-Lösung (TINKLER, *Soc.* **89**, 861). — Körniger Niederschlag. F: 120°. Leicht löslich in Äther und Chloroform. Absorptionsspektrum: T.

4. ***3 (oder 6)-Methyl-carbazol-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{11}O_2N$, Formel I oder II. *B.* Beim Schmelzen von 3 (oder 6)-Methyl-2.9-diacetyl-carbazol (Bd. XXI, S. 344) mit Kalium-

III. (NH, $\cdot CH_3$, $\cdot CO_2H$)   IV. ($CH_3\cdot$, NH, $\cdot CO_2H$)

hydroxyd (BORSCHE, FEISE, *B.* **40**, 386; vgl. I. G. Farbenind., D. R. P. 555312; *C.* **1932** II, 2532; *Frdl.* **19**, 798). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 265° (B., F.).

3. **[2-Methyl-4.5-benzo-indolyl-(3)]-essigsäure („Methyl-β-naphthindol-essigsäure")** $C_{15}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Lävulinsäure-äthylester-β-naphthylhydrazon (Bd. XV, S. 574) mit Zinkchlorid auf 130—135° und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (STECHE, *A.* **242**, 368). — Krystalle mit $^1/_2$ C_3H_6O (aus Aceton). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Wasser, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen auf 210° 2.3-Dimethyl-4.5-benzo-indol (Bd. XX, S. 448). — $AgC_{15}H_{12}O_2N$. Flocken. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung eines Silberspiegels.

(Formel: $C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, NH, $C \cdot CH_3$)

4. **2.6-Diphenyl-piperidin-carbonsäure-(4), 2.6-Diphenyl-isonipecotinsäure** $C_{18}H_{19}O_2N$ = $H_2C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$ / $C_6H_5 \cdot HC$——NH——$CH \cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2.6-Diphenyl-pyridin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen von Diphenacylessigsäure oder Diphenacylmalonsäure mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120° (PAAL, STRASSER, *B.* **20**, 2758, 2762; P., *B.* **29**, 798). — Krystalle (aus verd. Essigsäure durch Eindampfen). F: 339°; sublimierbar (P., ST.). Sehr schwer löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leicht in verd. Essigsäure und verd. Mineralsäuren (P., ST.). — Liefert beim Erhitzen mit gebranntem Kalk 2.6-Diphenyl-piperidin (Bd. XX, S. 455) (P., DEMELER, *B.* **30**, 1503).

N-Nitrosoderivat $C_{18}H_{18}O_3N_2 = ON \cdot NC_5H_7(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Diphenyl-piperidin-carbonsäure-(4) und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (PAAL, STRASSER, *B.* **20**, 2763). — Nadeln. F: 159°. Sublimiert größtenteils unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_{14}H_9O_2N$.

1. ***Acridin-carbonsäure-(9)*** $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmn von Acridin-aldehyd-(9) (Bd. XXI, S. 348) mit Silberoxyd und 5%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (BERNTHSEN, MUHLERT, *B.* **20**, 1549). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Scheidet sich aus salzsaurer Lösung beim Erkalten wieder aus. Die stark verdünnten Lösungen der Alkalisalze fluorescieren blau. — Gibt beim Erhitzen über 300° Acridin.

x.x.x-Trinitro-acridin-carbonsäure-(9) $C_{14}H_6O_8N_4 = NC_{13}H_5(NO_2)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 9-Methyl-acridin mit Salpetersäure (D: 1,33) (BERNTHSEN, *A.* **224**, 40). — Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei ca. 190°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2. ***5.6-Benzo-chinolin-carbonsäure-(2), 5.6-Benzo-chinaldinsäure, [Naphtho-1'.2':5.6-picolinsäure]***[1] („β-Naphthochinolincarbonsäure") $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 5.6-Benzochinaldin mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure (SEITZ, *B.* **22**, 261). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig. Schmilzt bei 187° unter Bildung von 5.6-Benzochinolin. — $NaC_{14}H_8O_2N + 2^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Sehr schwer löslich in Natronlauge. — $Cu(C_{14}H_8O_2N)_2 + 1^1/_2H_2O$. Grüne Krystalle. Gibt bei 150° $^1/_2$ Mol Wasser ab. Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{14}H_8O_2N)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_9O_2N + HCl$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in verdünnter siedender Salzsäure. — $2C_{14}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln oder Tafeln. Sehr schwer löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

2. 2-Methyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Methyl-5.6-benzo-cinchoninsäure („α-Methyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{15}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

B. Durch Einw. von 2 Mol Brenztraubensäure oder 1 Mol Brenztraubensäure und 1 Mol Acetaldehyd auf β-Naphthylamin in siedendem Alkohol oder in kaltem Äther (DOEBNER, *B.* **27**, 353; D., FELBER, *B.* **27**, 2020; SIMON, *Bl.* [3] **13**, 338; *A. ch.* [7] **9**, 480; vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **17**, 115). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 310° (Zers.); unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (D., F.). — Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Calciumhydroxyd in 5.6-Benzo-chinaldin und Kohlendioxyd (D., F.). — $Ca(C_{15}H_{10}O_2N)_2$. Nadeln (aus Wasser). (D., F.).

β-Naphthylamid $C_{25}H_{18}ON_2 = NC_{13}H_7(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Als Nebenprodukt beim Kochen von Brenztraubensäure mit β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (DOEBNER, *B.* **31**, 3197; TIEMANN, *B.* **31**, 3325). — F: 230—232° (T.), 232° (D.).

3. Carbonsäuren $C_{16}H_{13}O_2N$.

1. ***3-Benzyl-indol-carbonsäure-(2)*** $C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2 \cdot C_6H_5)}{NH}>C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzylbrenztraubensäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 354) mit 10%iger alkoh. Schwefelsäure (WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 555). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 144—146°.

2. ***β-[Acridyl-(9)]-propionsäure*** $C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Diphenylamin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180—205° (VOLPI, *G.* **22** II, 553). — Mikroskopische Nadeln. F: 310° (Bräunung) (SCHENK, *B.* **39**, 2425). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; löslich in verd. Säuren mit grüner, in stark verdünnter Alkalilauge mit blauer Fluorescenz (V.). — $NaC_{16}H_{12}O_2N + 2^1/_2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 260°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (V.). — $AgC_{16}H_{12}O_2N$. Hellgelbe Flocken. Schwer löslich in warmem Wasser (V.). — $C_{16}H_{13}O_2N + HCl$. Gelbe Krystalle

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

aus Alkohol). F: 268° (Zers.) (V.). — $2C_{16}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 1(?)H_2O$. Mikroskopische, orangegelbe Krystalle. Gibt bei 115—120° das Krystallwasser ab und zersetzt sich bei 259° (V.).

Methylester $C_{17}H_{15}O_2N = NC_{13}H_8 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-[Acridyl-(9)]-propionsäure mit gesättigtem methylalkoholischem Chlorwasserstoff (SCHENK, *B.* **39**, 2425). — Krystalle. F: 95°. — Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 120° das (nicht isolierte) methylschwefelsaure Salz des {β-[Acridyl-(9)]-propionsäure-methylester}-hydroxymethylats. — $C_{17}H_{15}O_2N + HI$. Orangefarbene Nadeln. F: 205° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in heißem Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 222°.

Äthylester $C_{18}H_{17}O_2N = NC_{13}H_8 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (SCHENK, *B.* **39**, 2426). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{18}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 192°.

{β-[Acridyl-(9)]-propionsäure}-hydroxymethylat $C_{17}H_{17}O_3N = (HO)(CH_3)NC_{13}H_8 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. — Chlorid $C_{17}H_{16}O_2N \cdot Cl$. *B.* Man versetzt das nicht isolierte methylschwefelsaure Salz des {β-[Acridyl-(9)]-propionsäure-methylester}-hydroxymethylats mit Natronlauge und erwärmt das ausgeschiedene Lacton (krystallinisch; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol) mit verd. Salzsäure (SCHENK, *B.* **39**, 2427). — Braungelbe Krystalle. F: 260° (Zers.).

{β-[Acridyl-(9)]-propionsäure-methylester}-hydroxymethylat $C_{18}H_{19}O_3N = (HO)(CH_3)NC_{13}H_8 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das (nicht isolierte) methylschwefelsaure Salz bildet sich beim Erhitzen von β-[Acridyl-(9)]-propionsäure-methylester mit Dimethylsulfat auf 120° (SCHENK, *B.* **39**, 2426). — Pikrat $C_{18}H_{18}O_2N \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Ist beständig gegen Wasser, Alkohol und Natriumdicarbonat-Lösung.

3. ***2-Äthyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Äthyl-5.6-benzo-cinchoninsäure*** („α-Äthyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Propionaldehyd mit 1 Mol Brenztraubensäure und 1 Mol β-Naphthylamin (DOEBNER, FELBER, *B.* **27**, 2021). — Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 283°. Spaltet sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 2-Äthyl-5.6-benzo-chinolin und Kohlendioxyd.

[Formel: CO_2H, N, C_2H_5]

4. **2-Isopropyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Isopropyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** („α-Isopropyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin (DOEBNER, FELBER, *B.* **27**, 2022). — Fleischfarbene Nadeln. F: 266°. — Liefert beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd 2-Isopropyl-5.6-benzo-chinolin.

[Formel: CO_2H, N, $CH(CH_3)_2$]

5. **2-Isobutyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Isobutyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** („α-Isobutyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{18}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin (DOEBNER, FELBER, *B.* **27**, 2022). — Blättchen (aus Essigester). F: 251°. Gibt beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd 2-Isobutyl-5.6-benzo-chinolin.

[Formel: CO_2H, N, $CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$]

6. **2-n-Amyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-n-Amyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** („α-n-Amyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{19}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Hexanal, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 320). — Krystalle (aus Ameisensäure + Methanol). F: 255—260° (Zers.; MAQUENNEscher Block). Unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Ameisensäure.

[Formel: CO_2H, N, $[CH_2]_4 \cdot CH_3$]

7. **2-n-Hexyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-n-Hexyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** („α-n-Hexyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{20}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Önanthaldehyd mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin (DOEBNER, FELBER, *B.* **27**, 2022). — Fleischfarbene Krystalle. F: 291°. — Gibt beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd 2-n-Hexyl-5.6-benzo-chinolin.

[Formel: CO_2H, N, $[CH_2]_5 \cdot CH_3$]

8. 2-n-Heptyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-n-Heptyl-5.6-benzo-cinchoninsäure („α-n-Heptyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{21}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Octanal, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin (SCHIMMEL & Co., Ber. vom April 1899, S. 25; *C.* **1899** I, 1043; D. R. P. 126736; *C.* **1901** II, 1375). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234°.

9. 2-n-Octyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-n-Octyl-5.6-benzo-cinchoninsäure („α-n-Octyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{22}H_{25}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Nonanal, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin (SCHIMMEL & Co., D. R. P. 126736; *C.* **1901** II, 1375; BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 352). — Krystalle (aus Ameisensäure + Methanol). F: 238—240° (Zers.) (B.), 234° (SCH. & Co.).

10. Carbonsäuren $C_{23}H_{27}O_2N$.

1. ***2-n-Nonyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-n-Nonyl-5.6-benzo-cinchoninsäure*** („α-n-Nonyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{23}H_{27}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Decanal, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin (STEPHAN, *J. pr.* [2] **62**, 525; SCHIMMEL & Co., D. R. P. 126736; *C.* **1901** II, 1375; BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 358). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Ameisensäure + Methanol). F: 237° (ST.), 239—242° (B.).

2. ***2-[α-Äthyl-n-heptyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[α-Äthyl-n-heptyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure*** („n-Nonyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{23}H_{27}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Äthyl-hexyl-acetaldehyd, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (BAGARD, *Bl.* [4] **1**, 363). — Krystalle (aus Ameisensäure + Methanol). F: 190—195° (Zers.).

11. 2-n-Decyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-n-Decyl-5.6-benzo-cinchoninsäure („α-n-Decyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{24}H_{29}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Undecanal Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (BLAISE, GUÉRIN, *Bl.* [3] **29**, 1205). — Krystalle (aus Methanol). Sehr schwer löslich in siedendem Methanol.

11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_{16}H_{11}O_2N$.

1. ***4-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(2), 4-Phenyl-chinaldinsäure*** $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus γ-Phenyl-chinophthalon (Bd. XXI, S. 552) durch Oxydation mit Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KOENIGS, NEF, *B.* **19**, 2428). Aus β-Benzoylacrylsäure durch Erhitzen mit Anilin, Nitrobenzol und Salzsäure (K., JAEGLÉ, *B.* **28**, 1049). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 171° (K., N.). Schwer löslich (K., N.). — Liefert beim Erhitzen auf 180—190° 4-Phenyl-chinolin (K., N.; K., J.). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. F: 233—234° (Zers.) (K., J.).

2. ***2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-cinchoninsäure, Atophan*** $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit Benzaldehyd und Anilin bezw. mit Benzalanilin in Alkohol auf dem Wasserbad (DOEBNER, GIESEKE, *A.* **242**, 291; GARZAROLLI-THURNLACKH, *B.* **32**, 2276). Aus Isatinsäure und Acetophenon in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **38**, 583; **56**, 293). — Bitter schmeckende Nadeln

(aus verd. Alkohol). F: 207° (D., G.), 208° (GA.-TH.), 208—209° (geringe Zers.) (PF.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser (D., G.; PF.; GA.-TH.). — Liefert beim Erhitzen für sich oder besser bei der Destillation mit Kalk 2-Phenyl-chinolin (PF.; D., G.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 130° 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-jodmethylat (s. u.) (CLAUS, BÜTTNER, *A.* **276**, 282; vgl. dagegen TURNAU, *M.* **29**, 850). — Steigert die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (NICOLAIER, DOHRN, *Dtsch. Arch. klin. Med.* **93** [1908], 331). Findet als Heilmittel gegen Gicht Verwendung; über die physiologische Wirkung und die Umwandlung des Atophans im Organismus vgl. E. ROHDE in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, 1. Hälfte [Berlin 1920], S. 16. — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 27. — $Cu(C_{16}H_{10}O_2N)_2 + H_2O$. Grüne Flocken. Unlöslich in Wasser (D., G.). — $AgC_{16}H_{10}O_2N$. Farblose Flocken (D., G.). — $AgC_{16}H_{10}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (PF., *J. pr.* [2] **56**, 296). — $Ca(C_{16}H_{10}O_2N)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in Wasser (PF.). — $Zn(C_{16}H_{10}O_2N)_2 + H_2O$. Farblose Flocken (D., G.). — $Pb(C_{16}H_{10}O_2N)_2 + H_2O$. Gelbliche Flocken (D., G.). — $2C_{16}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Beginnt bei ca. 228° unter Zersetzung zu schmelzen; fast unlöslich in Wasser (GA.-TH.). — Pikrat $2C_{16}H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (PF.).

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{17}H_{13}O_2N = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 80—100° (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 106). Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch aufeinanderfolgendes Kochen mit Thionylchlorid und Methanol (H. MEYER, *M.* **28**, 39). — Blättchen. F: 58° (M.), 61° (CL., B.).

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{18}H_{15}O_2N = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Einw. von alkoh. Salzsäure (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 297). — Krystalle (aus Alkohol). F: 50—51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — $2C_{18}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Blaßrosa Nadeln. F: 210—211° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{18}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Grüngelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 144—145°.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Kochen mit Thionylchlorid und nachfolgende Einw. von Ammoniak (H. MEYER, *M.* **28**, 40). Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-methylester durch Einw. von Ammoniak (M.). — Krystalle (aus Methanol). F: 155°. Sehr schwer löslich in Wasser.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 2-Phenyl-cinchoninsäure-methylbetains $C_{17}H_{15}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 130° (CLAUS, BÜTTNER, *A.* **276**, 282; vgl. dagegen TURNAU, *M.* **29**, 850). — Das Jodid liefert bei der Einw. von Silberoxyd in verd. Alkohol 2-Phenyl-cinchoninsäure-methylbetain (CL., B.). — Chlorid $C_{17}H_{14}O_2N\cdot Cl + 2H_2O$. Farblose Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 140° grün, F: 209—210° (Zers.) (CL., B.). — Jodid $C_{17}H_{14}O_2N\cdot I$. Kupferfarbene Schuppen (aus absol. Alkohol), orangerote Nadeln (aus Alkohol + Äther); färbt sich oberhalb 100° dunkler, F: 182—186° (Zers.); krystallisiert aus Wasser in dunkelgranatroten Tafeln, die oft schon zwischen 140° und 150° unter Zersetzung schmelzen (CL., B.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, löslich in ca. 64 Tln. Wasser von 15°.

Anhydrid, 2-Phenyl-cinchoninsäure-methylbetain $C_{17}H_{13}O_2N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_9H_5(C_6H_5)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-jodmethylat durch Einw. von Silberoxyd in verd. Alkohol (CLAUS, BÜTTNER, *A.* **276**, 284). — Bitter schmeckende Prismen und Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Färbt sich oberhalb 100° grün, wird bei weiterem Erhitzen fast schwarz, F: 220—221° (Zers.).

2-Phenyl-chinolin-[carbonsäure-(4)-methylester]-hydroxymethylat $C_{18}H_{17}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. — Jodid $C_{18}H_{16}O_2N\cdot I$. *B.* Aus 2-Phenyl-cinchoninsäure-methylbetain durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (CLAUS, BÜTTNER, *A.* **276**, 286). Rote Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 160—165° (Zers.).

6-Chlor-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Chlor-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von Brenztraubensäure mit Benzaldehyd und 4-Chlor-anilin in Alkohol oder Eisessig auf dem Wasserbad (BORSCHE, *B.* **41**, 3891). — Krystallkörner. Färbt sich von 225° an allmählich dunkel, F: 243°.

7-Chlor-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 7-Chlor-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von Brenztraubensäure mit Benzaldehyd und 3-Chlor-anilin in Alkohol oder Eisessig auf dem Wasserbad (BORSCHE, *B.* **41**, 3890). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 244—246° (Zers.).

3. ***4-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 9-Phenyl-acridin mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung (CLAUS, NICOLAYSEN, *B.* **18**, 2706). — $Ba(C_{16}H_{10}O_2N)_2 + 6H_2O$. Nadeln.

4. ***3-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Isatin mit Phenylacetaldoxim in konz. Kalilauge auf dem Wasserbad (HÜBNER, *B.* **39**, 983). — Würfel oder Prismen (aus Eisessig). F: 273°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und Aceton, sonst fast unlöslich. — Liefert beim Erhitzen auf ca. 290° 3-Phenyl-chinolin (H., *B.* **41**, 482). — Salze: H., *B.* **39**, 984. — $AgC_{16}H_{10}O_2N$. Pulver. Fast unlöslich. — Dichromat. Dunkelgelbe Krystalle (aus verd. Schwefelsäure).

Methylester $C_{17}H_{13}O_2N = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Behandeln mit Thionylchlorid und nachfolgendes Kochen mit Methanol (HÜBNER, *B.* **39**, 984). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 73°.

Amid $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Behandeln mit Thionylchlorid und Einleiten von Ammoniak in die Chloroform-Lösung des Reaktionsprodukts (HÜBNER, *B.* **39**, 984). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus verd. Essigsäure). F: 274°.

Anilid $C_{22}H_{16}ON_2 = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Behandeln mit Thionylchlorid und nachfolgendes Versetzen mit Anilin in Chloroform (HÜBNER, *B.* **39**, 985). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 222°.

Hydrazid $C_{16}H_{13}ON_3 = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Thionylchlorid und Hydrazinhydrat in Chloroform (HÜBNER, *B.* **39**, 985). — Plättchen mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 154°.

Isopropylidenhydrazid $C_{19}H_{17}ON_3 = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-hydrazid durch Kochen mit Aceton (HÜBNER, *B.* **41**, 482). — Krystalle. F: 191°.

Benzalhydrazid $C_{23}H_{17}ON_3 = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-hydrazid durch Kochen mit Benzaldehyd in Alkohol (HÜBNER, *B.* **41**, 482). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 232°.

2-Chlor-3-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Chlor-3-phenyl-cinchoninsäure (Chlorisaphensäure) $C_{16}H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-3-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid (GYSAE, *B.* **26**, 2485; BORSCHE, JACOBS, *B.* **47** [1914], 358). Aus dem Chlorid (s. u.) durch Kochen mit sehr verd. Natriumdicarbonat-Lösung (HÜBNER, *B.* **41**, 486). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 226° (H.), 220° (G.; B., J.). — $AgC_{16}H_9O_2NCl$ (H.).

Chlorid $C_{16}H_9ONCl_2 = NC_9H_4Cl(C_6H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus 2-Oxy-3-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Erhitzen mit Thionylchlorid im Rohr auf 180° (HÜBNER, *B.* **41**, 486). — Krystalle (aus Ligroin). F: 163°.

Amid $C_{16}H_{11}ON_2Cl = NC_9H_4Cl(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in die Lösung des Chlorids in Chloroform + Ligroin (HÜBNER, *B.* **41**, 486). — Krystalle (aus Alkohol + Eisessig). F: 302°.

5. ***[6-Phenyl-chinolin]-carbonsäure-(x)*** $C_{16}H_{11}O_2N = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Fluorenonchinolin (Bd. XXI, S. 357) durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 260° (DIELS, STAEHLIN, *B.* **35**, 3283). — Prismen (aus Alkohol). Erweicht bei ca. 245°, F: 264° bis 265° (korr.). Schwer löslich in Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser. — Salze: D., ST.

6. ***β-[Acridyl-(9)]-acrylsäure*** $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-acridin (Bd. XXI, S. 136) durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BERNTHSEN, MUHLERT, *B.* **20**, 1544). — Pulver. Zersetzt sich von 208° an. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat

in sodaalkalischer Lösung Acridin-aldehyd-(9). Verhalten bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure: B., M. — $AgC_{16}H_{10}O_2N$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $C_{16}H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln.

2. Carbonsäuren $C_{17}H_{13}O_2N$.

1. ***2.5-Diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_{17}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Das Amid entsteht aus Phenacyl-benzoyl-essigsäureäthylester durch Einw. von alkoh. Ammoniak; es wird schon durch Wasser verseift (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 3055, 3060; vgl. *B.* **21**, 1491). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. — Liefert bei der Destillation mit Kalk unter teilweiser Verkohlung 2.5-Diphenyl-pyrrol.

Äthylester $C_{19}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Durch Kochen von Phenacyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit Ammoniumacetat und Eisessig (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 3060). — Nadeln (aus Eisessig). F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2.5-Diphenyl-pyrrol.

1.2.5-Triphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{23}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} HC\text{————}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kochen von Phenacyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit Anilin und Eisessig; die freie Säure erhält man bei mehrstündigem Kochen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 3061). — Nadeln (aus Eisessig). F: 273°; fast unzersetzt sublimierbar; ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (K., P.). — Liefert bei der Destillation mit Kalk 1.2.5-Triphenyl-pyrrol und 2.3.5-Triphenyl-pyrrol (K., P.; SMITH, *Soc.* **57**, 646).

Äthylester $C_{25}H_{21}O_2N = \begin{array}{c} HC\text{————}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{array}$. Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 169—170° (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 3061). Ziemlich schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

1-o-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{24}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} HC\text{————}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kochen von Phenacyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit o-Toluidin in Eisessig; man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3088). — Schuppen (aus Eisessig). F: 226—227°. Unzersetzt sublimierbar. Ziemlich schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Liefert bei der Destillation mit Kalk 1-o-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol.

Äthylester $C_{26}H_{23}O_2N = \begin{array}{c} HC\text{————}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{array}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135° (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3088). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

1-p-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{24}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} HC\text{————}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kochen von Phenacyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit p-Toluidin in Eisessig (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3089). — Blättchen (aus Eisessig). F: 205—206°. Unzersetzt sublimierbar. Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, schwer in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert bei der Destillation mit Kalk 1-p-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol.

Äthylester $C_{26}H_{23}O_2N = \begin{array}{c} HC\text{————}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{array}$. Nadeln (aus Eisessig). F: 145° (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3089). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{25}H_{21}O_2N = \begin{array}{c} HC\text{————}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}\cdot N[C_6H_3(CH_3)_2]\cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kochen von Phenacyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit 2.4-Dimethyl-anilin in Eisessig (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3090). — Nadeln (aus Eisessig). F: 253—254°. Unzersetzt sublimierbar. Mäßig löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Liefert bei der Destillation mit Kalk 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-2.5-diphenyl-pyrrol.

1-α-Naphthyl-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{27}H_{19}O_2N$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kochen von Phenacyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit α-Naphthylamin in Eisessig (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3091). — Blättchen (aus Eisessig). F: 271,5—272°. Unzersetzt sublimierbar. Schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert bei der Destillation mit Kalk 1-α-Naphthyl-2.5-diphenyl-pyrrol. — Kaliumsalz. Schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Kalilauge.

Äthylester $C_{29}H_{23}O_2N$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 181—182° (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3091). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol.

1-β-Naphthyl-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{27}H_{19}O_2N$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kochen von Phenacyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit β-Naphthylamin in Eisessig (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3092). — Blätter (aus Eisessig). F: oberhalb 350°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Destillation mit Kalk 1-β-Naphthyl-2.5-diphenyl-pyrrol.

Äthylester $C_{29}H_{23}O_2N$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_{10}H_7)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. Nädelchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 181—182° (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3092). — Wird auch bei mehrstündigem Kochen mit alkoh. Kalilauge nur zum Teil verseift.

1-[2-Oxy-phenyl]-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{23}H_{17}O_3N$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot OH)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kochen von Phenacyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit 2-Amino-phenol in Alkohol (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3093). — Nadeln (aus Eisessig). F: 244—245°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Chloroform, Ligroin und Benzol. — Liefert bei der Destillation mit Kalk 1-[2-Oxy-phenyl]-2.5-diphenyl-pyrrol.

Äthylester $C_{25}H_{21}O_3N$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot OH)\cdot C\cdot C_6H_5\end{array}$. Prismen (aus Alkohol). F: 158—159° (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3094). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sowie in Alkalien.

1.1′-p-Phenylen-bis-[2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] $C_{40}H_{28}O_4N_2$ = $\begin{array}{l}HO_2C\cdot C:C(C_6H_5) \\ HC:C(C_6H_5)\end{array}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot N\!<\!\!\begin{array}{l}C(C_6H_5):C\cdot CO_2H \\ C(C_6H_5):CH\end{array}$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Erhitzen von Phenacyl-benzoyl-essigsäureäthylester mit p-Phenylendiamin in Eisessig (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3095). — Krystallkörner (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimiert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin und Benzol.

Diäthylester $C_{44}H_{36}O_4N_2$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:C(C_6H_5) \\ HC:C(C_6H_5)\end{array}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot N\!<\!\!\begin{array}{l}C(C_6H_5):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C(C_6H_5):CH\end{array}$. Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 249—250° (PAAL, BRAIKOFF, *B.* **22**, 3095). Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

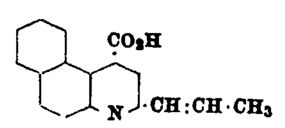
2. ***6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4). 6-Methyl-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{17}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit Benzaldehyd und p-Toluidin in Alkohol im Wasserbad (DOEBNER, GIESEKE, *A.* **242**, 296). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 228° (D., G.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (D., G.). — Liefert bei der Destillation mit Natronkalk 6-Methyl-2-phenyl-chinolin (D., G.). — Steigert die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (NICOLAIER, DOHRN, *Dtsch. Arch. klin. Med.* **93** [1908], 346). — $Cu(C_{17}H_{12}O_2N)_2$. Grüne Flocken. Unlöslich in heißem Wasser (D., G.). — $AgC_{17}H_{12}O_2N$. Unlöslich in Wasser (D., G.). — $Pb(C_{17}H_{12}O_2N)_2$. Gelbe, schwer lösliche Flocken (D., G.). — $2C_{17}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser (D., G.).

CO_2H; CH_3; N; C_6H_5

3. ***7-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 7-Methyl-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{17}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit Benzaldehyd und m-Toluidin in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, *B.* **41**, 3888). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 212—214°.

4. ***8-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Methyl-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{17}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit Benzaldehyd und o-Toluidin in Alkohol im Wasserbad (DOEBNER, GIESEKE, *A.* **242**, 298). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 245°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol. Liefert bei der Destillation mit Kalk 8-Methyl-2-phenyl-chinolin. — $Cu(C_{17}H_{12}O_2N)_2 + H_2O$. Grüne Flocken. Unlöslich in siedendem Wasser. — $AgC_{17}H_{12}O_2N + H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

5. ***2-Propenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Propenyl-5.6-benzo-cinchoninsäure*** $C_{17}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge aus Brenztraubensäure, Crotonaldehyd und β-Naphthylamin in Alkohol (DOEBNER, *B.* **27**, 2023). — Nadeln (aus Alkohol). F: 289°. — Liefert bei der trocknen Destillation 2-Propenyl-5.6-benzo-chinolin.



3. Carbonsäuren $C_{18}H_{15}O_2N$.

1. ***2.6-Diphenyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Diphenyl-1.4-dihydro-isonicotinsäure*** $C_{18}H_{15}O_2N = \begin{matrix} HC\cdot CH(CO_2H)\cdot CH \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\text{——}NH\text{——}\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Diphenacylessigsäure bei der Einw. von alkoh. Ammoniak (PAAL, STRASSER, *B.* **20**, 2760). — Krystallinische Flocken. Geht beim Aufbewahren in Diphenacylessigsäure über. — $NH_4C_{18}H_{14}O_2N$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. Färbt sich bei 240° bräunlich, schmilzt bei 270° unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von 2.6-Diphenyl-pyridin-carbonsäure-(4).

2. ***2-Methyl-4.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)*** $C_{18}H_{15}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$.

Äthylester $C_{20}H_{19}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoin mit β-Amino-crotonsäureäthylester und Kaliumdisulfat auf 170° (FEIST, *B.* **35**, 1559). Durch Reduktion eines Gemisches von Benzilmonoxim und Acetessigsäureäthylester mit Zinkstaub und Eisessig (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3005). — Krystalle (aus Methanol). F: 202° (F.). Löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform (F.). Sehr schwer verseifbar (F.).

3. ***2-[α-Methyl-α-propenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[α-Methyl-α-propenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure*** („α-Crotonyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{18}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit Tiglinaldehyd und β-Naphthylamin in Alkohol (DOEBNER, *B.* **27**, 2023). — Tafeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol). F: 226°. — Liefert bei der Destillation 2-[α-Methyl-α-propenyl]-5.6-benzochinolin. — $AgC_{18}H_{14}O_2N$. Schwer lösliches Pulver.

4. 2-[4-Isopropyl-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Isopropyl-phenyl]-cinchoninsäure $C_{19}H_{17}O_2N$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von Brenztraubensäure mit 4-Isopropyl-benzaldehyd und Anilin in Alkohol (DOEBNER, *A.* **249**, 102). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 201°. Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk 2-[4-Isopropyl-phenyl]-chinolin. — $AgC_{19}H_{16}O_2N$. In Wasser schwer lösliches Pulver.

5. **2-[β.ζ-Dimethyl-ε(oder ζ)-heptenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[β.ζ-Dimethyl-ε(oder ζ)-heptenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure** („Citronellal-β-naphthocinchoninsäure") $C_{22}H_{25}O_2N$, Formel I oder II. *B.*

CO_2H — N — $\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$ (I.)

CO_2H — N — $\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}CH_2$ (II.)

Durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit Citronellal und β-Naphthylamin in Alkohol (DOEBNER, *B.* **27**, 2025). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 225°. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2-[β.ζ-Dimethyl-ε(oder ζ)-heptenyl]-5.6-benzo-chinolin. — $AgC_{22}H_{24}O_2N$. Schwer lösliches Pulver.

12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1. **3.4-Benzo-carbazol-carbonsäure-(1)** $C_{17}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Phenylhydrazin unter Rückfluß (SCHÖPFF, *B.* **29**, 268). — Gelbgrüne Nadeln (aus Eisessig). F: 325° (SCH.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (SCH.). — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub (SCH.) oder besser mit Kalk (ULLMANN, *A.* **332**, 102) 3.4-Benzo-carbazol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat entsteht eine krystallinische Verbindung $C_{19}H_{11}O_2N$ (?) [schmilzt noch nicht bei 350°; unlöslich in fast allen Lösungsmitteln und in Alkalien] (SCH.). — $Mg(C_{17}H_{10}O_2N)_2$ (bei 110°). Gelb. Schwer löslich in Wasser (SCH.). — $Ba(C_{17}H_{10}O_2N)_2$ (bei 110°). Gelb. Schwer löslich in Wasser (SCH.).

NH — HO_2C

Äthylester $C_{19}H_{15}O_2N = HNC_{16}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Alkohol + Chlorwasserstoff auf 3.4-Benzo-carbazol-carbonsäure-(1) (SCHÖPFF, *B.* **29**, 268). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 175°. In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als die entsprechende Säure.

2. Carbonsäuren $C_{18}H_{13}O_2N$.

1. ***2.6-Diphenyl-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Diphenyl-isonicotinsäure*** $C_{18}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der 2.6-Diphenyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(4) auf 270° (PAAL, STRASSER, *B.* **20**, 2757, 2760). Neben 2.6-Diphenyl-piperidin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen von Diphenacylessigsäure oder Diphenacylmalonsäure mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120° (P., ST.; P., *B.* **29**, 798). Beim Kochen von Diphenacylcyanessigsäure-alkylester mit alkoh. Kalilauge unter Luftabschluß (KLOBB, *Bl.* [3] **29**, 407). — Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol). F: 275° (P., ST.), 278—279° (K.). Unzersetzt sublimierbar (P., ST.; K.). Fast unlöslich in Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (K.), sehr schwer löslich in Benzol, etwas leichter in heißem Alkohol und Eisessig (P., ST.), sehr leicht in heißem Nitrobenzol (K.). Leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösung sowie in konz. Mineralsäuren (P., ST.). — Zerfällt bei der Destillation des Calciumsalzes mit Calciumoxyd in Kohlendioxyd und 2.6-Diphenyl-pyridin (P., ST.; P.). Ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel wie alkal. Permanganat-Lösung oder Chromessigsäure (P., ST.). — Natriumsalz. Blättchen mit $3^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.; vgl. P., ST.). — $AgC_{18}H_{12}O_2N$. Niederschlag. Etwas löslich in heißem Wasser (P., ST.). Ziemlich lichtbeständig (P., ST.; K.). — Chloroaurat. Gelb, krystallinisch. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (P., ST.). Wird durch heißes Wasser schnell in die Komponenten zerlegt (P., ST.).

CO_2H — $C_6H_5\cdot$ N $\cdot C_6H_5$

2. ***2-Styryl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Styryl-cinchoninsäure, ω-Benzal-chinaldin-carbonsäure-(4)*** $C_{18}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Brenztraubensäure, Zimtaldehyd und Anilin in alkoh. Lösung (DOEBNER, PETERS, *B.* **22**, 3007). Entsteht in geringer Menge bei der Umsetzung von Brenztraubensäure, Zimtaldehyd und Anilin in äther. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, neben 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylimino-2-styryl-pyrrolidin (D., P.; vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **20**,

CO_2H — N $\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$

487; SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **12**, 17; BORSCHE, *B.* **41**, 3886). Beim Erhitzen von 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Benzaldehyd und Zinkchlorid (D., P.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 295° unter Bildung von 2-Styryl-chinolin (D., P.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther und kaltem Eisessig (D., P.). Die Lösung in salzsäurehaltigem Alkohol fluoresciert grün (D., P.). Löslich in warmen konzentrierten Mineralsäuren, Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung (D., P.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Chinolin-dicarbonsäure-(2.4) und Benzoesäure (D., P.). — $AgC_{18}H_{12}O_2N$ (D., P.). — $Mg(C_{18}H_{12}O_2N)_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (D., P.).

3. ***2-Styryl-chinolin-carbonsäure-(6), ω-Benzal-chinaldin-carbonsäure-(6)*** $C_{18}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(6) mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 130—150° (v. MILLER, *B.* **23**, 2260). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 264°. Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in heißem verdünntem Alkohol. Die Lösung in heißer verdünnter Alkalilauge ist farblos. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Benzoesäure und Chinolin-dicarbonsäure-(2.6).

HO_2C·[Chinolin]·$CH:CH·C_6H_5$ (N)

3. 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Methyl-4.6-diphenyl-nicotinsäure

$C_{19}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-4.6-diphenyl-3-cyan-pyridin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 260° (v. MEYER, *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 528). Entsteht auch aus ihrem Amid beim Erhitzen mit Salzsäure auf ca. 210° (v. M.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 264°. — Liefert bei der Destillation mit Natronkalk unter vermindertem Druck 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyridin. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Alkohol entsteht 4.6-Diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3).

C_6H_5; CO_2H; C_6H_5·; N; ·CH_3

Amid $C_{19}H_{16}ON_2 = NC_5H(CH_3)(C_6H_5)_2·CO·NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-4.6-diphenyl-3-cyan-pyridin mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 160° (v. M., *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 528). — Nadeln mit $1H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 216°.

Nitril, 2-Methyl-4.6-diphenyl-3-cyan-pyridin $C_{19}H_{14}N_2 = NC_5H(CH_3)(C_6H_5)_2·CN$. *B.* Beim Erwärmen von Benzalacetophenon mit β-Imino-butyronitril in absol. Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (v. M., *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 526, 527). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 116°. Unlöslich in verd. Säuren. — $2C_{19}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen.

4. Carbonsäuren $C_{20}H_{17}O_2N$.

1. ***2-Methyl-4-phenyl-6-p-tolyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Methyl-4-phenyl-6-p-tolyl-nicotinsäure*** $C_{20}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

C_6H_5; CO_2H; $CH_3·C_6H_4$·; N; ·CH_3

Nitril, 2-Methyl-4-phenyl-6-p-tolyl-3-cyan-pyridin $C_{20}H_{16}N_2 = NC_5H(CH_3)(C_6H_5)·(C_6H_4·CH_3)·CN$. *B.* Aus 4-Methyl-ω-benzal-acetophenon und β-Imino-butyronitril in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (v. M., *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 530). — Nadeln. F: 165°.

2. ***2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-cinchoninsäure*** („Tetrahydrophenylnaphthochinolincarbonsäure") $C_{20}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Brenztraubensäure auf Benzal-β-naphthylamin in Chloroform oder Benzol in der Kälte (SIMON, MAUGUIN, *C. r.* **144**, 1276; vgl. CIUSA, ZERBINI, *G.* **50** II [1920], 319 Anm. 1). — Krystalle. F: 226° (CI., *G.* **52** II [1922], 43, 44; vgl. a. CI., BARATTINI, *G.* **56** [1926], 132).

CO_2H; CH; CH_2; NH; $CH·C_6H_5$

5. 2-[2.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-5.6-benzo-cinchoninsäure

$C_{22}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Isolauronolaldehyd (Bd. VII, S. 69) mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (BLANC, *C. r.* **134**, 470; *A. ch.* [7] **18**, 214). — Gelbe Blättchen (aus alkoh. Salzsäure). F: 257—258°.

CO_2H; N; $C<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\C(CH_3)·C(CH_3)_2\end{matrix}$

6. 2-[β.ζ-Dimethyl-α.ε-heptadienyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[β.ζ-Dimethyl-α.ε-heptadienyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure („Citral-β-naphthocinchoninsäure") $C_{23}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Citral (Bd. I, S. 753; vgl. a. Ergw. Bd. I, S. 390) mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Alkohol (Doebner, *B.* 27, 354, 2026; 31, 3195; Tiemann, *B.* 31, 3313, 3324). — Citronengelbe Blättchen mit $^1/_2$ H_2O (aus Alkohol). Die aus gewöhnlichem Citral hergestellte Säure schmilzt bei 199—200° (T., *B.* 31, 3313, 3327; vgl. D., *B.* 31, 3196, 3197), 200—201° (Schimmel & Co., Ber. v. April 1899, S. 72), die aus Citral b dargestellte Säure gegen 200° (T., Kerschbaum, *B.* 33, 881). Ein Gemisch der aus Citral a und Citral b hergestellten Säurepräparate zeigt fast keine Schmelzpunktsdepression (T., K.).

CO_2H ... N ... $\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$

13. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_2N$.

9-Phenyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9) $C_{20}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

C_6H_5 CO_2H C NH

10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{16}N_2$ = $C_6H_4<^{C(C_6H_5)(CN)}_{N(CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf 9-Phenyl-acridin-chlormethylat (Kaufmann, Albertini, *B.* 42, 2007) oder -jodmethylat (Hantzsch, Kalb, *B.* 32, 3126) in warmer wäßriger Lösung. — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Ligroin), Spieße (aus Eisessig). F: 176° (H., K.), 182—183° (K., A.). Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (H., K.; K., A.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° 9-Phenyl-acridin-chlormethylat zurück (K., A.). — Chloroplatinat. Goldgelbe Blättchen. F: 242—243° (K., A.). Liefert bei kurzem Erhitzen mit Salzsäure das Chloroplatinat des 9-Phenyl-acridin-hydroxymethylats (K., A.).

10-Äthyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 10-Äthyl-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{22}H_{18}N_2$ = $C_6H_4<^{C(C_6H_5)(CN)}_{N(C_2H_5)}>C_6H_4$. *B.* Aus 9-Phenyl-acridin-jodäthylat und Kaliumcyanid in heißer wäßriger Lösung (Kaufmann, Albertini, *B.* 42, 2007). — Nadeln. F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin.

14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_{20}H_{13}O_2N$.

1. ***2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure*** $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Diphenylamin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180—200° (Bernthsen, *A.* 224, 45). Aus 2-[3.6-Diamino-acridyl-(9)]-benzoesäure beim Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (R. Meyer, Gross, *B.* 32, 2370; vgl. BASF, D. R. P. 73334; *Frdl.* 3, 296). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol), gelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 347° (Schwärzung) (Decker, Hock, *B.* 37, 1006). Fast unlöslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol (B.; vgl. a. M., G.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren und Essigsäure mit grüner Fluorescenz (B.). Die Lösungen in Alkalien sind farblos und fluorescieren bei starker Verdünnung blau (B.). — Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Kohlendioxyd und 9-Phenyl-acridin (B.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Natronlauge 2-[9.10-Dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure [farblose Blätter (aus Alkohol); F: 160—165° (Zers.); unlöslich in Wasser], die sich leicht wieder zu 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure oxydiert (B.; vgl. a. M., G.). Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure bis auf 180° oder bei Einw. von rauchender Schwefelsäure bei höchstens 10° bildet sich 1(CO).9-Benzoylen-acridin (Bd. XXI, S. 364) (Decker, *A.* 348, 243, 244). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 120° das Hydrojodid des 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure-methylesters (D., H.). — $NaC_{20}H_{12}O_2N + aq$. Farblose Blätter oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — $C_{20}H_{13}O_2N + HCl$. Dunkelgelbe Tafeln oder Nadeln. Zersetzt sich bei 163°. Sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, schwer in heißem Wasser, etwas löslich in heißem Alkohol und Äther (B.).

$C_6H_4\cdot CO_2H$ N

Methylester $C_{21}H_{15}O_2N = NC_{13}H_8\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure beim Behandeln mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit Methyljodid oder Dimethylsulfat auf 120° (DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1007). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 173°. Unzersetzt sublimierbar. Leicht löslich in Benzol und Alkohol. Die Lösung in Säuren ist gelb und fluoresciert grün. Die Salze werden durch Dicarbonat in die Komponenten zerlegt. — Wird beim Kochen mit Natronlauge verseift. Liefert mit Methyljodid {2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure-methylester}-jodmethylat. — $C_{21}H_{15}O_2N + HI$. Dunkelrote Krystalle. F: 228—230° (Zers.). — $2C_{21}H_{15}O_2N + H_2Cr_2O_7 + H_2O$. Orangefarbene Blättchen. Schmilzt wasserfrei bei 147°. — Pikrat $C_{21}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 241° (Dunkelfärbung).

Äthylester $C_{22}H_{17}O_2N = NC_{13}H_8\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure bei 60—70° (DECKER, SCHENK, *B.* **39**, 749). — Hellgelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 161°. Die Lösung in verd. Säuren fluoresciert grün. — Wird beim Kochen mit Alkalilauge schnell verseift. — $C_{22}H_{17}O_2N + HI$. Orangefarbene Nadeln. F: 216° (Zers.). Wird beim Umlösen aus Wasser oder Alkohol teilweise zersetzt. — $2C_{22}H_{17}O_2N + H_2Cr_2O_7 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 141°. — Pikrat $C_{22}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 244°.

Chlorid $C_{20}H_{12}ONCl = NC_{13}H_8\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Beim Eintragen von 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure in eine warme Lösung von Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol (DAMMANN, GATTERMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **1**, 326; *C.* **1902** II, 368). — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 1(CO).9-Benzoylen-acridin. — $C_{20}H_{12}ONCl + HCl$. Gelbe Nadeln

{2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure}-hydroxymethylat $C_{21}H_{17}O_3N = (HO)(CH_3)NC_{13}H_8\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen bei der Einw. von Säuren auf das Lacton der 2-[9-Oxy-10-methyl-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure (Syst. No. 4287) (DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1004, 1010). — Die Lösungen der Salze sind gelb und fluorescieren grün (D., H.). Die Salze sind gegen Dicarbonat beständig (D., H.). — Beim Digerieren des Jodids mit Silberoxyd in Wasser erhält man eine neutral reagierende, gelbe, fluorescierende Lösung des Anhydrids ({2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure}-methylbetain), das sich beim Versuch der Isolierung in das Lacton der 2-[9-Oxy-10-methyl-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure umlagert (D., H.). Die letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Zusatz von Alkalien zur Lösung des Anhydrids oder der Salze (D., H.), während bei Einw. von Ammoniak daneben noch das Lactam der 2-[9-Amino-10-methyl-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure (Syst. No. 3576) erhalten wird (DECKER, SCHENK, *B.* **39**, 751). — Salze: D., H. — Jodid $C_{21}H_{16}O_2N\cdot I + H_2O$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Färbt sich gegen 100° rot und schmilzt bei 257—260° unter Abspaltung von Methyljodid und Bildung von 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Dichromat $(C_{21}H_{16}O_2N)_2Cr_2O_7$. Orangerotes Krystallpulver. F: 252—255° (Zers.). — Pikrat $C_{21}H_{16}O_2N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (bei 110°). Krystallisiert aus Alkohol in gelben Prismen, die Krystallalkohol enthalten. F: 212—215°. Schwer löslich in Alkohol.

{2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure-methylester}-hydroxymethylat $C_{22}H_{19}O_3N = (HO)(CH_3)NC_{13}H_8\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure-methylester (DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1003). Das methylschwefelsaure Salz erhält man beim Erwärmen von 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure-methylester mit Dimethylsulfat auf 120° oder bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Lacton der 2-[9-Oxy-10-methyl-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure bei 120—140° (D., H.). — Die Salze lösen sich in Wasser mit gelbgrüner Fluorescenz, sind in wäßr. Lösung beständig und durch Dicarbonat nicht fällbar (D., H.). — Sie gehen bei der Einw. von Natronlauge allmählich in das Lacton der 2-[9-Oxy-10-methyl-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure über (D., H.), bei Anwendung von Ammoniak bildet sich daneben das Lactam der 2-[9-Amino-10-methyl-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure (D., SCHENK, *B.* **39**, 751). — Salze: D., H. — Jodid $C_{22}H_{18}O_2N\cdot I$. *B.* s. o. Entsteht auch beim Zusatz einer konz. Kaliumjodid-Lösung zur Lösung des methylschwefelsauren Salzes (D., H.). Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 226° bis 227° (Zers.). — Trichromat $(C_{22}H_{18}O_2N)_2Cr_3O_{10}$. Orangefarbene Würfel (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 200° (Zers.). — Salz der Methylschwefelsäure. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{22}H_{18}O_2N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 201°.

{2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure-äthylester}-hydroxymethylat $C_{23}H_{21}O_3N = (HO)(CH_3)NC_{13}H_8\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{23}H_{20}O_2N\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure-äthylester mit Dimethylsulfat auf 120° und Umsetzen des entstandenen methylschwefelsauren Salzes mit Kaliumjodid (DECKER, SCHENK, *B.* **39**, 750). Granatrote Nadeln. F: 220° (Zers.). Liefert bei Einw. von Ammoniak dieselben Verbindungen wie die Salze des {2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure-methylester}-hydroxymethylats.

2. ***9-Phenyl-acridin-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methyl-9-phenyl-acridin mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure (BONNA, *A.* **239**, 62). — Krystalle (aus Alkohol). F: 252—255° (Zers.). Löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung. — Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk 9-Phenyl-acridin. — $AgC_{20}H_{12}O_2N$ (bei 110°). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich am Licht grünlich. — $Ba(C_{20}H_{12}O_2N)_2$. Krystallpulver (aus Wasser).

3. ***2-Phenyl-7.8-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-7.8-benzo-cinchoninsäure*** („α-Phenyl-α-naphthocinchoninsäure") $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd und α-Naphthylamin in kalter ätherischer oder siedender alkoholischer Lösung (DOEBNER, KUNTZE, *A.* **249**, 110). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 300° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Eisessig. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau. Löslich in heißen konzentrierten Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung. — Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Kohlendioxyd und 2-Phenyl-7.8-benzo-chinolin. Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung entstehen 2-Phenyl-6-[2-carboxy-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(4.5), 6-Phenyl-2.3(CO)-benzoylen-pyridin-carbonsäure-(4) und Benzoesäure. — $NaC_{20}H_{12}O_2N + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_{20}H_{12}O_2N)_2$. Grüne, unlösliche Flocken. — $AgC_{20}H_{12}O_2N$. Unlösliches Pulver. — $Ca(C_{20}H_{12}O_2N)_2 + 4H_2O$. Flocken. Fast unlöslich in Wasser. — $Zn(C_{20}H_{12}O_2N)_2$. Citronengelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Pb(C_{20}H_{12}O_2N)_2$. Orangegelbe Flocken. Unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_{22}H_{17}O_2N = NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 2-Phenyl-7.8-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) in absol. Alkohol (D., K., *A.* **249**, 114). Entsteht auch beim Erhitzen des Silbersalzes der Säure mit Äthyljodid auf 150° (D., K.). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 103°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Wird bei anhaltendem Kochen mit alkoh. Kalilauge verseift.

4. ***2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-5.6-benzo-cinchoninsäure*** („α-Phenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DOEBNER, PETERS, *B.* **23**, 1231; CIUSA, *R. A. L.* [5] **23** II [1914], 263; *G.* **46** I [1916], 136, 139; CI., BUOGO, *R. A. L.* [5] **23** II, 265. — *B.* Aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd und β-Naphthylamin in kalter ätherischer oder heißer alkoholischer Lösung (DOEBNER, KUNTZE, *A.* **249**, 129). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Brenztraubensäure auf Benzal-β-naphthylamin in Chloroform oder Benzol in der Kälte (SIMON, MAUGUIN, *C. r.* **144**, 1276). Bei der Einw. von Oxalessigsäure auf Benzal-β-naphthylamin in warmem Alkohol (S., M., *C. r.* **143**, 468; *A. ch.* [8] **13**, 390). Neben 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin beim Kochen von 2-Phenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit alkoh. Kalilauge (S., M., *C. r.* **143**, 466; *A. ch.* [8] **13**, 388). — Nadeln (aus Isoamylalkohol + Eisessig), Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). F: 296° (Zers.) (D., K.; vgl. S., M., *C. r.* **143**, 467; *A. ch.* [8] **13**, 391). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (D., K.). Löslich in heißen konzentrierten Mineralsäuren (D., K.). Leicht löslich in Alkalilauge, Ammoniak und heißer Alkalicarbonat-Lösung (D., K.). — Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Natronkalk in Kohlendioxyd und 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin (D., K.; S., M., *C. r.* **143**, 467; *A. ch.* [8] **13**, 391, 393). Ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel wie alkalische Permanganat-Lösung oder Chromtrioxyd (D., K.). — $NaC_{20}H_{12}O_2N + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (D., K.). — $KC_{20}H_{12}O_2N + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (D., K.). — Kupfersalz. Hellgrün. Wird nach dem Trocknen fast farblos (D., K.). — Kupferammoniumsalz. Blaue Prismen (S., M., *C. r.* **143**, 468). — $AgC_{20}H_{12}O_2N$. Flocken (D., K.). — $Ca(C_{20}H_{12}O_2N)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (D., K.). — $Zn(C_{20}H_{12}O_2N)_2 + 2H_2O$. Citronengelbe Flocken (D., K.).

Methylester $C_{21}H_{15}O_2N = NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (SIMON, MAUGUIN, *C. r.* **143**, 468; *A. ch.* [8] **13**, 392). — Nadeln. F: 128°. — Beständig gegen siedende konzentrierte Kalilauge.

Äthylester $C_{22}H_{17}O_2N = NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben etwas [α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-brenztraubensäure-äthylester bei der Einw. von Brenztraubensäure-äthylester auf Benzal-β-naphthylamin in Chloroform oder Benzol in der Kälte (S., M., *C. r.* **144**, 1278).

2-[2-Nitro-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{20}H_{12}O_4N_2 = NC_{13}H_7(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Brenztraubensäure mit 2-Nitro-benzaldehyd und β-Naphthylamin in absol. Alkohol (Ciusa, *R. A. L.* [5] **16** II, 203; *G.* **37** II, 543). — Nadeln (aus Alkohol). F: 265° (Bräunung). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Säuren, Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak.

5. ***3-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-5.6-benzo-cinchoninsäure*** („β-Phenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erwärmen einer alkoh. Lösung von Phenylbrenztraubensäure mit β-Naphthylamin und 40%iger Formaldehyd-Lösung (Borsche, *B.* **42**, 4081). — Krystallflocken. — Gibt beim Schmelzen 3-Phenyl-5.6-benzo-chinolin.

2. **2-Methyl-3-phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Methyl-3-phenyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** („α-Methyl-β-phenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{21}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Phenylbrenztraubensäure mit Acetaldehyd und β-Naphthylamin in Alkohol (Borsche, *B.* **42**, 4080). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Unlöslich in den üblichen organischen Solvenzien. — Gibt beim Schmelzen 2-Methyl-3-phenyl-5.6-benzo-chinolin.

3. **2-[4-Isopropyl-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Isopropyl-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure** $C_{23}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Cuminaldehyd mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Alkohol (Doebner, *B.* **27**, 2030). — Citronengelbe Nadeln. F: 255°. Löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2-[4-Isopropyl-phenyl]-5.6-benzo-chinolin. — Hydrochlorid. Schwefelgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure).

15. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-29}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_{22}H_{15}O_2N$.

1. ***2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2.3-Diphenyl-cinchoninsäure*** $C_{22}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtigem Zusatz einer alkoh. Lösung von Desoxybenzoin zu einer siedenden alkoholisch-alkalischen Lösung von Isatin (Pfitzinger, *J. pr.* [2] **56**, 299). — Nadeln (aus Alkohol). F: 295° (Zers.) (Pf.). Leicht löslich in heißem Eisessig und warmem Aceton, schwer in heißem Alkohol, in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther und heißem Wasser (Pf.). Löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren (Pf.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und 2.3-Diphenyl-chinolin (Pf.). Bleibt beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure unverändert (Pf.). — Steigert die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (Nicolaier, Dohrn, *Dtsch. Arch. klin. Med.* **93**, 346). — $NaC_{22}H_{14}O_2N + 8H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und kaltem absolutem Alkohol; ist in wasserfreiem Zustand sehr hygroskopisch (Pf.). — $AgC_{22}H_{14}O_2N + H_2O$. Krystallpulver (Pf.). — $Ca(C_{22}H_{14}O_2N)_2 + 9H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser; ist in wasserfreiem Zustand sehr hygroskopisch (Pf.). — Hydrochlorid. Tafeln. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt.

2. ***2-Styryl-7.8-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Styryl-7.8-benzo-cinchoninsäure*** („α-Cinnamenyl-α-naphthocinchoninsäure") $C_{22}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brenztraubensäure, Zimtaldehyd und α-Naphthylamin in kalter ätherischer oder warmer alkoholischer Lösung (Doebner, Peters, *B.* **23**, 1229, 1231). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 256° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform, etwas leichter in Alkohol, Aceton und Eisessig. Löslich in

heißen konzentrierten Säuren; die sauren Lösungen fluorescieren grün. — Zerfällt bei der Destillation für sich oder mit Natronkalk in Kohlendioxyd und 2-Styryl-7.8-benzo-chinolin. Wird von alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte zu 7.8-Benzo-chinolin-dicarbonsäure-(2.4), in der Wärme zu 2.3(CO)-Benzoylen-pyridin-dicarbonsäure-(4.6) oxydiert. — Die Alkalisalze krystallisieren in Nadeln und sind in Wasser leicht löslich. — $Cu(C_{22}H_{14}O_2N)_2 + H_2O$. Grüngelbe Flocken. — $AgC_{22}H_{14}O_2N$. Gelblicher Niederschlag. — $Ba(C_{22}H_{14}O_2N)_2 + 2H_2O$. Hellgelb. Löslich in heißem Wasser.

3. ***2-Styryl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Styryl-5.6-benzo-cinchoninsäure*** („α-Cinnamenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{22}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brenztraubensäure, Zimtaldehyd und β-Naphthylamin in kalter ätherischer oder warmer alkoholischer Lösung (DOEBNER, PETERS, *B.* **23**, 1229, 1238). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol + Salzsäure). F: 305°. Unlöslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Aceton, Eisessig und heißem Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Natronkalk in Kohlendioxyd und 2-Styryl-5.6-benzo-chinolin. Wird von alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte zu 5.6-Benzo-chinolin-dicarbonsäure-(2.4), in der Wärme zu 2(CO).3-Benzoylen-pyridin-dicarbonsäure-(4.6) oxydiert. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $AgC_{22}H_{14}O_2N$. Flocken. — Strontiumsalz. Gelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser.

[Formel: CO_2H; N; $\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$]

2. Carbonsäuren $C_{23}H_{17}O_2N$.

1. ***2-Phenyl-3-benzyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-3-benzyl-cinchoninsäure*** $C_{23}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-benzyl-pyrrolidin beim Erwärmen von Benzylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd und Anilin in Alkohol (BORSCHE, *B.* **42**, 4086). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 290° unter Bildung von 2-Phenyl-3-benzyl-chinolin. Löslich in Soda-Lösung.

[Formel: CO_2H; $\cdot CH_2\cdot C_6H_5$; N; $\cdot C_6H_5$]

2. ***3-Phenyl-2-benzyl-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-2-benzyl-cinchoninsäure*** $C_{23}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Isatin mit Dibenzylketon in alkoholisch-alkalischer Lösung (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 467). — Nadeln (aus Alkohol). F: 293—295°. Löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser. Leicht löslich in Natronlauge, Soda-Lösung und Ammoniak. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit Natronkalk in geringer Menge 3-Phenyl-2-benzyl-chinolin. — $AgC_{23}H_{16}O_2N$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt.

[Formel: CO_2H; $\cdot C_6H_5$; N; $\cdot CH_2\cdot C_6H_5$]

3. 7-Methyl-2-phenyl-3-benzyl-chinolin-carbonsäure-(4), 7-Methyl-2-phenyl-3-benzyl-cinchoninsäure

$C_{24}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzylbrenztraubensäure, Benzaldehyd und m-Toluidin in Alkohol in der Wärme (BORSCHE, *B.* **42**, 4087). — Nadeln (aus Essigsäure). Löslich in warmer verdünnter Soda-Lösung. — Gibt beim Schmelzen 7-Methyl-2-phenyl-3-benzyl-chinolin.

[Formel: CO_2H; $\cdot CH_2\cdot C_6H_5$; $CH_3\cdot$; N; $\cdot C_6H_5$]

4. 2-Methyl-4.5.6-triphenyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Methyl-4.5.6-triphenyl-1.4-dihydro-nicotinsäure

$C_{25}H_{21}O_2N =$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}—NH—\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$$

1.2-Dimethyl-4.5.6-triphenyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{28}H_{27}O_2N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}—N(CH_3)—\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des β.γ-Diphenyl-α-acetyl-γ-benzoyl-buttersäure-äthylesters und salzsaurem Methylamin in alkoh. Methylamin-Lösung (RABE, *A.* **360**, 275). — Gelb, amorph. F: 88°. Beständig gegen Mineralsäuren.

16. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-31}O_2N$.

1. **2.4.6-Triphenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.4.6-Triphenyl-nicotinsäure** $C_{24}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 2.4.6-Triphenyl-3-cyan-pyridin $C_{24}H_{16}N_2 = NC_5H(C_6H_5)_3 \cdot CN$. *B.* Aus Benzalacetophenon und β-Imino-β-phenyl-propionsäure-nitril in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (v. Meyer, *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 530). — Nadeln (aus Essigester). F: 220°.

2. **2.4-Diphenyl-6-p-tolyl-pyridin-carbonsäure-(5), 4.6-Diphenyl-2-p-tolyl-nicotinsäure** $C_{25}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 2.4-Diphenyl-6-p-tolyl-5-cyan-pyridin $C_{25}H_{18}N_2 = NC_5H(C_6H_5)_2(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Benzalacetophenon und β-Imino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (v. M., *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 530). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

17. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-33}O_2N$.

1. **2.6-Diphenyl-4-styryl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Diphenyl-4-styryl-nicotinsäure, 2.6-Diphenyl-γ-stilbazol-carbonsäure-(3)** $C_{26}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 2.6-Diphenyl-3-cyan-γ-stilbazol $C_{26}H_{18}N_2 = NC_5H(C_6H_5)_2(CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Cinnamalacetophenon und β-Imino-β-phenyl-propionsäure-nitril in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (v. Meyer, *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 531). — Nadeln. F: 184°.

2. **2-Phenyl-6-p-tolyl-4-styryl-pyridin-carbonsäure-(5), 6-Phenyl-2-p-tolyl-4-styryl-nicotinsäure, 2-Phenyl-6-p-tolyl-γ-stilbazol-carbonsäure-(5)** $C_{27}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 2-Phenyl-6-p-tolyl-5-cyan-γ-stilbazol $C_{27}H_{20}N_2 = NC_5H(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3)(CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Cinnamalacetophenon und β-Imino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (v. M., *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 531). — Nadeln. F: 181°.

18. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-35}O_2N$.

1. **2.3-Diphenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2.3-Diphenyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** („$\alpha.\beta$-Diphenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{26}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenylbrenztraubensäure, Benzaldehyd und β-Naphthylamin in Alkohol in der Wärme (Borsche, *B.* **42**, 4079). — Blaßgelbes Krystallpulver (aus Anilin + Alkohol oder Nitrobenzol + Alkohol). Schmilzt bei ca. 275° unter Bildung von 2.3-Diphenyl-5.6-benzo-chinolin. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Anilin und Nitrobenzol. Löslich in warmer verdünnter Soda-Lösung.

2-Phenyl-3-[2-nitro-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{26}H_{16}O_4N_2 = NC_{13}H_6(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure mit Benzal-β-naphthylamin in Alkohol (B., *B.* **42**, 4083). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in warmem Nitrobenzol. — Geht beim Schmelzen in 2-Phenyl-3-[2-nitro-phenyl]-5.6-benzo-chinolin über.

2. 2-Phenyl-3-benzyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-3-benzyl-5.6-benzo-cinchoninsäure („α-Phenyl-β-benzyl-α-naphthocinchoninsäure") $C_{27}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Benzylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd und β-Naphthylamin in Alkohol (BORSCHE, *B.* **42**, 4087). — Blaßgelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Alkalilauge. — Gibt beim Erhitzen 2-Phenyl-3-benzyl-5.6-benzo-chinolin.

(Formel: CO_2H, $CH_2 \cdot C_6H_5$, N, C_6H_5)

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N$.

1. Äthylenimin-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Imino-bernsteinsäure $C_4H_5O_4N = HO_2C \cdot HC\!<\!\underset{NH}{}\!>\!CH \cdot CO_2H$.

α.α'-Imino-bernsteinsäure-monoäthylester $C_6H_9O_4N = HO_2C \cdot HC\!<\!\underset{NH}{}\!>\!CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Beim Lösen von α.α'-Imino-bernsteinsäure-äthylester-amid in Salzsäure (LEHRFELD, *B.* **14**, 1822; HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 646). — Nadeln (aus Wasser). Schmeckt bitter (L.). F: 100° (L.), 98° (Zers.) (H., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Alkalien (L.). Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht Oxalsäure (L.). — $KC_6H_8O_4N$. Krystallpulver (L.).

α.α'-Imino-bernsteinsäure-äthylester-amid, α.α'-Imino-succinamidsäure-äthylester $C_6H_{10}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC\!<\!\underset{NH}{}\!>\!CH \cdot CO \cdot NH_2$ [2]). *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung des Diäthylesters der hochschmelzenden α.α'-Dibrom-bernsteinsäure (Bd. II, S. 624) bei 60—70° (LEHRFELD, *B.* **14**, 1820; HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 645). — Nadeln (aus warmem wäßrigem Ammoniak). Schmeckt süß (L.; H., P.). Schmilzt unter Zersetzung bei 118° (unkorr.) (L.), 116° (H., P.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser und in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol (L.; H., P.). — Entfärbt in äther. Lösung Brom (L.). Gibt beim Lösen in Salzsäure α.α'-Imino-bernsteinsäure-monoäthylester (L.; H., P.). Wird durch Erwärmen mit Alkalien unter Ammoniak-Entwicklung zersetzt (H., P.).

α.α'-Imino-bernsteinsäure-diamid, α.α'-Imino-succinamid $C_4H_7O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot HC\!<\!\underset{NH}{}\!>\!CH \cdot CO \cdot NH_2$ [3]). *B.* Beim Erhitzen des Diäthylesters der hochschmelzenden α.α'-Dibrom-bernsteinsäure mit alkoh. Ammoniak auf 120—130° (HELL, POLIAKOW, *B.* **25**, 648). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 175—176°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — Entwickelt bei der Einw. von Alkalien schon in der Kälte Ammoniak.

2. Dicarbonsäuren $C_6H_9O_4N$.

1. ***Pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.2), Pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure*** $C_6H_9O_4N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot C(CO_2H)_2 \end{array}$.

[1]) Die Konstitution dieser Verbindung ist nicht bewiesen; man kann für sie auch die Formeln eines Iminobernsteinsäure-monoäthylesters bezw. Aminobutendisäure-monoäthylesters $HO_2C \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $HO_2C \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $HO_2C \cdot CH:C(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. Bd. III, S. 780, 784, 785) in Betracht ziehen; vgl. a. CURTIUS, DÖRR, *J. pr.* [2] **125**, 428.

[2]) Für die Konstitution dieser Verbindung kommen auch die Formeln eines Iminobernsteinsäure-äthylester-amids bezw. Aminobutenamidsäure-äthylesters $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(NH_2):CH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. Bd. III, S. 785) in Betracht; vgl. a. CURTIUS, *B.* **45**, 1078.

[3]) Für die Konstitution dieser Verbindung kann man auch die Formeln eines Iminobernsteinsäure-diamids bezw. Aminobutendiamids oder α.α'-Diamino-bernsteinsäure-imids $H_2N \cdot CO \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2):CH \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. Bd. III, S. 786) oder $\begin{array}{l} H_2N \cdot HC \cdot CO \\ H_2N \cdot HC \cdot CO \end{array}\!>\!NH$ in Betracht ziehen.

Pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-diamid $C_6H_{11}O_2N_3 = \frac{H_2C——CH_2}{H_2C\cdot NH\cdot C(CO\cdot NH_2)_2}$. *B.* Beim Erhitzen von α.δ-Dibrom-butan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester (Bd. II, S. 658) mit ca. 12 Mol methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140° (WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 1164; W., ETTLINGER, *A.* **326**, 101). — Oktaeder und würfelähnliche Säulen (aus Wasser), Tafeln (aus Essigester). Rhombisch (GOSSNER, *A.* **326**, 103). F: 162—162,5°; bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung flüchtig; leicht löslich in der Wärme in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin; gibt mit Quecksilberchlorid einen in heißem Wasser löslichen Niederschlag (W., E.). — Spaltet beim Kochen mit Alkalien 2 Mol Ammoniak ab; die Verseifung mit Mineralsäuren führt unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu inakt. Pyrrolidin-α-carbonsäure (W., E.). Die überhitzten Dämpfe röten einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan (W., E.). — Chloroaurat. Spieße oder rhombenähnliche Tafeln. F: 180,5°; sehr leicht löslich in heißem Wasser (W., E.). — Pikrat $C_6H_{11}O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 234—235° (Zers.); leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol (W., E.).

N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-diäthylester $C_{11}H_{19}O_4N = \frac{H_2C——CH_2}{H_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2}$. *B.* Beim Behandeln von α.δ-Dibrom-butan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester mit Methylamin in Benzol unter Kühlung (WILLSTÄTTER, *B.* **33**, 1165; W., ETTLINGER, *A.* **326**, 116). — Farbloses Öl. Kp_{13}: 130,5—131,5°; Kp_{16}: 133—135°; schwer löslich in kaltem, noch schwerer in warmem Wasser; mischbar mit Alkohol und Äther (W., E.). — Gibt beim Erhitzen mit Methylamin in Benzol im Rohr auf 150° ein Gemisch von N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-äthylester-methylamid, N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-bis-methylamid, dl-Hygrinsäure und ihrem Methylamid (W., E.). — Chloroplatinat. Tafeln und Säulen; leicht löslich (W., E.). — Pikrat $C_{11}H_{19}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Rhombenförmige Tafeln (aus Wasser). F: 86—87°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol (W., E.).

N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-mono-methylamid $C_8H_{14}O_3N_2 = \frac{H_2C——CH_2}{H_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-bis-methylamid mit 4 Mol Bariumhydroxyd in ca. 20%iger Lösung (WILLSTÄTTER, ETTLINGER, *A.* **326**, 113). — Tafeln oder Prismen (aus Aceton + Wasser). F: 137° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Reagiert neutral. Gibt mit Goldchlorid und mit Pikrinsäure keine Fällung. — Reduziert beim Erwärmen feuchtes Silberoxyd unter Spiegelbildung. Zersetzt sich beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Kohlendioxyd und dl-Hygrinsäure-methylamid. — $Cu(C_8H_{13}O_3N_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Blauviolette, rechteckige Tafeln. Leicht löslich in siedendem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. sehr schwer in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aceton.

N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-äthylester-methylamid $C_{10}H_{18}O_3N_2 = \frac{H_2C——CH_2}{H_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3}$. *B.* Entsteht neben Hygrinsäure und ihrem Methylamid sowie dem Bis-methylamid der N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure beim Erhitzen von N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-diäthylester mit einer Lösung von Methylamin in Benzol im Rohr auf 150° (W., E., *A.* **326**, 115). — Prismen (aus Aceton und Alkohol). F: 199,5—200°. Destilliert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in Äther, Benzol und kaltem Aceton. Reagiert neutral. Gibt mit Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure keine Niederschläge. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr dl-Hygrinsäure.

N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-bis-methylamid $C_9H_{17}O_2N_3 = \frac{H_2C——CH_2}{H_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CO\cdot NH\cdot CH_3)_2}$. *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von α.δ-Dibrom-butan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester mit 12,5 Mol Methylamin in Methylalkohol im Rohr auf 140° (W., E., *A.* **326**, 109). — Rechteckige Tafeln oder Säulen (aus Äther oder Petroläther). Monoklin (GOSSNER, *A.* **326**, 111). F: 122,5—123°; beim Erhitzen unzersetzt flüchtig; unter vermindertem Druck sublimierbar; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, in siedendem Aceton und Essigester, ziemlich schwer in kaltem Äther, schwer in kaltem Petroläther; reagiert neutral; gibt mit Platinchlorid und mit Pikrinsäure keine Fällung, mit salzsaurem Goldchlorid nur in sehr konz. Lösung einen Niederschlag (W., E.). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser zunächst N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-mono-methylamid, dann dl-Hygrinsäure-methylamid (W., E.). Die überhitzten Dämpfe

färben einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan schwach rot, beim Erhitzen mit Zinkstaub intensiv rot (W., E.). — Chloroaurat. Rechteckige Säulen. F: 181° (W., E.).

N-Methyl-pyrrolidin-[α.α-dicarbonsäure-diäthylester]-hydroxymethylat $C_{12}H_{23}O_5N = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & CH_2 \\ H_2\overset{|}{C}\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot & & \overset{|}{C}(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}$. — Jodid $C_{12}H_{22}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Stehenlassen von N-Methyl-pyrrolidin-α.α-dicarbonsäure-diäthylester mit Methyljodid (W., E., *A.* **326**, 127). Rautenförmige Blättchen (aus Essigester). F: 98°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Bildet beim Kochen mit Natronlauge das Natriumsalz des dl-Hygrinsäure-jodmethylats.

2. ***Pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5), Pyrrolidin-α.α′-dicarbonsäure*** $C_6H_9O_4N = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH_2 \\ HO_2C\cdot H\overset{|}{C}\cdot NH\cdot & & \overset{|}{C}H\cdot CO_2H \end{matrix}$.

N-Methyl-pyrrolidin-α.α′-dicarbonsäure $C_7H_{11}O_4N = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & CH_2 \\ HO_2C\cdot H\overset{|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot & & \overset{|}{C}H\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von festem α.α′-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 654) mit Methylamin in Benzol im Rohr auf 135° und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Bariumhydroxyd (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **35**, 2067). — Sechsseitige Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 273—274° (Aufschäumen). Löslich bei 18,5° in 16 Tln. Wasser, sehr leicht löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Molekulare Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: W., L. Der saure Charakter ist ausgeprägter als der basische. — Beständig gegen Permanganat in schwefelsaurer, unbeständig in Soda-Lösung. Reduziert Silberoxyd bei Zimmertemperatur, rascher in der Wärme. Die überhitzten Dämpfe röten einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan. — $HO\cdot CuC_7H_{10}O_4N + 5H_2O$. Hellblaue, schiefwinklige Blättchen (aus Wasser). Verliert das gesamte Krystallwasser beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure; beim Erhitzen auf 105° entweichen nur $4H_2O$. F: 240° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Aceton. — $Ag_2C_7H_9O_4N$. Nadeln. Wird aus wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt. — $C_7H_{11}O_4N + HCl$. Sechsseitige Prismen und Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 261—262°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol. Verliert durch kurzes Erhitzen mit Wasser die gesamte Salzsäure. — $2C_7H_{11}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Sechsseitige Prismen (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

N-Methyl-pyrrolidin-α.α′-dicarbonsäure-dimethylester $C_9H_{15}O_4N = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & CH_2 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot H\overset{|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot & & \overset{|}{C}H\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. Nadeln (aus Petroläther). F: 35—36°; Kp_{17-18}: 140°; leicht löslich in kaltem Wasser, scheidet sich beim Erwärmen ölig aus; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; reagiert neutral auf Lackmus und Curcuma; gibt mit Goldchlorid und Platinchlorid krystallinische Fällungen (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **35**, 2070).

N-Methyl-pyrrolidin-[α.α′-dicarbonsäure-dimethylester]-hydroxymethylat $C_{10}H_{19}O_5N = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & CH_2 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot H\overset{|}{C}\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot & & \overset{|}{C}H\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{10}H_{18}O_4N\cdot I$. *B.* Aus N-Methyl-pyrrolidin-α.α′-dicarbonsäure-dimethylester und Methyljodid in der Kälte (W., L., *B.* **35**, 2070). Prismen (aus Essigester). F: 120—120,5° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Hitze, leicht in Methanol und Chloroform. Durch Einw. von Alkalicarbonaten oder Ätzalkalien erfolgt Verseifung der Estergruppen, aber keine Ringspaltung.

N-Phenyl-pyrrolidin-α.α′-dicarbonsäure $C_{12}H_{13}O_4N = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & CH_2 \\ HO_2C\cdot H\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{|}{C}H\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von festem α.α′-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 654) mit Äthylanilin auf 100° und Kochen des entstandenen Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (LE SUEUR, *Soc.* **95**, 276, 277). — Tafeln (aus Aceton + Petroläther). Zersetzt sich bei 252° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in kaltem Alkohol und heißem Aceton, schwer in kaltem Äther und Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. — Entfärbt saure oder alkalische Kaliumpermanganat-Lösung. Der beim Erhitzen mit Natronkalk entstehende Dampf färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot. — $Ag_2C_{12}H_{11}O_4N$. Weißer Niederschlag. Zersetzt sich in warmer Lösung. — $BaC_{12}H_{11}O_4N + 8H_2O$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

N-Phenyl-pyrrolidin-α.α'-dicarbonsäure-dimethylester $C_{14}H_{17}O_4N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot HC(H_2C)\cdot N(C_6H_5)\cdot CH(CH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Ring: H_2C—CH_2). *B.* Beim Erhitzen von α.α'-Dibrom-adipinsäure-dimethylester (Bd. II, S. 654) mit Äthylanilin (LE SUEUR, *Soc.* **95**, 277). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Petroläther in der Kälte, leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und heißem Alkohol.

N-Phenyl-pyrrolidin-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{16}H_{21}O_4N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC(H_2C)\cdot N(C_6H_5)\cdot CH(CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Ring: H_2C—CH_2). *B.* s. o. bei N-Phenyl-pyrrolidin-α.α'-dicarbonsäure. — Gelbliches Öl. Kp_{30}: 227—228° (LE SUEUR, *Soc.* **95**, 276). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Salzsäure. Entfärbt Brom in Chloroform unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

N-Phenyl-pyrrolidin-α.α'-dicarbonsäure-monoanilid $C_{18}H_{18}O_3N_2$ = $HO_2C\cdot HC(H_2C)\cdot N(C_6H_5)\cdot CH(CH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Ring: H_2C—CH_2). *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-pyrrolidin-α.α'-dicarbonsäure mit überschüssigem Anilin (LE SUEUR, *Soc.* **95**, 278). — Nadeln (aus Chloroform + Benzol). Zersetzt sich bei 184°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser, in Chloroform, Benzol und Petroläther. Leicht löslich in wäßr. Kalilauge.

3. Dicarbonsäuren $C_7H_{11}O_4N$.

1. ***Piperidin-dicarbonsäure-(2.3), Piperidin-α.β-dicarbonsäure, Hexahydrochinolinsäure*** $C_7H_{11}O_4N$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende Piperidin-α.β-dicarbonsäure, „trans"-Hexahydrochinolinsäure*** $C_7H_{11}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)_2$. Inaktive Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden inaktiven Piperidin-α.β-dicarbonsäure bei der Reduktion von Chinolinsäure mit Natrium in absol. Alkohol; man führt das Gemisch der entstandenen Säuren durch Behandeln der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit in die entsprechenden N-Nitrosoderivate über und krystallisiert diese aus heißem Wasser um; das schwerer lösliche Derivat der höherschmelzenden Säure scheidet sich aus, während das Derivat der niedrigerschmelzenden Säure in Lösung bleibt; die Nitrosoderivate werden mit Chlorwasserstoff bei Wasserbadtemperatur zersetzt und die so erhaltenen salzsauren Salze mit Silbercarbonat in die freien Säuren übergeführt (BESTHORN, *B.* **28**, 3154). Beim Kochen des salzsauren Salzes der niedrigerschmelzenden inaktiven Piperidin-α.β-dicarbonsäure mit Natriumamylat-Lösung (B., *B.* **28**, 3160). — Krystalle. F: 253° (Gasentwicklung); viel schwerer löslich in kaltem Wasser als die niedrigerschmelzende Säure; sehr schwer löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (B., *B.* **28**, 3158). — Hydrochlorid. F (des bei 110° getrockneten Salzes): 221° (Gasentwicklung); sehr leicht löslich in Wasser, viel leichter löslich in konz. Salzsäure als das Hydrochlorid der niedrigerschmelzenden inaktiven Säure (B., *B.* **28**, 3156). — $C_7H_{11}O_4N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Krystalle. F (des wasserfreien Salzes): 185° (B., *B.* **28**, 3157). Scheidet beim Kochen in neutraler Lösung Gold aus.

Dimethylester $C_9H_{15}O_4N = HNC_5H_8(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln des salzsauren Salzes der höherschmelzenden inaktiven Piperidin-α.β-dicarbonsäure mit methylalkoholischer Salzsäure bei 100° (B., *B.* **28**, 3157). — Hydrochlorid. F (des bei 100° getrockneten Salzes): 166—167° (Zers.).

N-Nitrosoderivat $C_7H_{10}O_5N_2 = ON\cdot NC_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Krystalle (aus Wasser). F (der bei 100° getrockneten Verbindung): 154° (Zers.); leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol; läßt sich über das Strychninsalz in zwei optisch aktive (nicht rein dargestellte) Formen spalten; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt; gibt die LIEBERMANNsche Reaktion (B., *B.* **28**, 3155, 3156). — $Ag_2C_7H_8O_5N_2$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser. — $BaC_7H_8O_5N_2 + 2H_2O$. Glasartig; sehr leicht löslich in Wasser.

b) ***Niedrigerschmelzende Piperidin-α.β-dicarbonsäure, „cis"-Hexahydrochinolinsäure*** $C_7H_{11}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)_2$.

α) ***Inaktive Form*** $C_7H_{11}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Säure. — Glasige Masse. F: 227° (Zers.); äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (B., *B.* **28**, 3159). Geht beim Kochen mit Natriumamylat-Lösung in das höherschmelzende Isomere über (B., *B.* **28**, 3160). Spaltet beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 250° kein Kohlendioxyd ab (B., *B.* **29**, 2664). — $Ca(C_7H_{10}O_4N)_2$

$+5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (B., *B.* **28**, 3159). — $C_7H_{11}O_4N+HCl$. Krystalle (aus Salzsäure). F: 239° (Gasentwicklung); schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in konz. Salzsäure (B., *B.* **28**, 3158). — $C_7H_{11}O_4N+HCl+AuCl_3$. Krystalle. F: 195° (Zers.); schwerer löslich in Wasser als das Salz der höherschmelzenden Form (B., *B.* **28**, 3158).

Dimethylester $C_9H_{15}O_4N = HNC_5H_8(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln der niedrigerschmelzenden inaktiven Piperidin-α.β-dicarbonsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (B., *B.* **28**, 3159). — Hydrochlorid. F: 189—190° (Zers.).

Diäthylester $C_{11}H_{19}O_4N = HNC_5H_8(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden inaktiven Piperidin-α.β-dicarbonsäure und alkoh. Salzsäure (B., *B.* **28**, 3153, 3159). — $C_{11}H_{19}O_4N+HCl$. F: 204—205° (Zers.).

N-Nitrosoderivat $C_7H_{10}O_5N_2 = ON\cdot NC_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* s. S. 120 bei der höherschmelzenden Piperidin-α.β-dicarbonsäure. Man erhält die Verbindung in festem Zustand durch Nitrosierung des reinen Hydrochlorids der niedrigerschmelzenden inaktiven Piperidin-α.β-dicarbonsäure in konz., wäßriger, mit Salzsäure angesäuerter Lösung und Ausschütteln des Produkts mit Äther (B., *B.* **29**, 2663). — F: 138—139° (Zers.). Sehr leicht löslich. Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation ihres Strychninsalzes in eine rechts- und eine linksdrehende Form spalten.

β) ***Aktive Form*** $C_7H_{11}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)_2$.

N-Nitrosoderivat $C_7H_{10}O_5N_2 = ON\cdot NC_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* Man kocht die wäßr. Lösung des N-Nitrosoderivats der niedrigerschmelzenden inaktiven Piperidin-α.β-dicarbonsäure mit Strychnin, filtriert das schwer lösliche Strychninsalz des rechtsdrehenden (nicht näher beschriebenen) N-Nitrosoderivats ab, behandelt die Mutterlauge mit Natronlauge und säuert die von Strychnin abfiltrierte Lösung an (B., *B.* **29**, 2663). — Krystalle. F: 152—153°. Linksdrehend. Schwerer löslich in Äther als die inakt. Säure.

2. ***Piperidin-dicarbonsäure-(2.6), Piperidin-α.α'-dicarbonsäure, Hexahydrodipicolinsäure*** $C_7H_{11}O_4N = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ HO_2C\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$.

a) ***Höherschmelzende Piperidin-α.α'-dicarbonsäure*** $C_7H_{11}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* Das Diamid entsteht neben dem Diamid der niedrigerschmelzenden isomeren Säure beim Behandeln von α.α'-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 671) mit flüssigem Ammoniak; man laugt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus, wodurch das bromwasserstoffsaure Salz der höherschmelzenden Säure gelöst wird, während das (in freiem Zustande entstehende) Diamid der niedrigerschmelzenden Form ungelöst bleibt; die so getrennten Diamide führt man durch Kochen mit Barytwasser in die Säuren über (E. Fischer, *B.* **34**, 2545, 2549). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 281° (korr.) (Aufschäumen). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Kupfersalz. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Diamid $C_7H_{13}O_2N_3 = HNC_5H_8(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Prismen (aus sehr wenig Wasser). F: 225—226° (korr.) (Bräunung); löslich in ca. 3 Tln. heißem Wasser, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol (E. Fischer, *B.* **34**, 2548). — $C_7H_{13}O_2N_3+HBr+H_2O$. Prismen (aus sehr wenig Wasser). Hält das Krystallwasser noch bei 135° fest, bei 150° tritt schon Zersetzung ein; bräunt sich bei raschem Erhitzen gegen 270° und schmilzt gegen 280° unter Aufschäumen.

b) ***Niedrigerschmelzende Piperidin-α.α'-dicarbonsäure*** $C_7H_{11}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Säure. — Tafeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol oder sehr wenig Wasser); wird bei 134° wasserfrei, schmilzt gegen 258° (korr.) unter Aufschäumen; ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (E. Fischer, *B.* **34**, 2546). — $CuC_7H_9O_4N$. Hellblaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Diamid $C_7H_{13}O_2N_3 = HNC_5H_8(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Piperidin-α.α'-dicarbonsäure. — Plättchen mit $1H_2O$ (aus Wasser); wird bei 109° wasserfrei; schmilzt bei 228—229° (korr.); sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (E. F., *B.* **34**, 2546). — $C_7H_{13}O_2N_3+HBr$ (?). Platten (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Aufschäumen gegen 290°.

c) ***Piperidin-α.α'-dicarbonsäure-Derivate, von denen unbekannt ist, ob sie zur höher- oder niedrigerschmelzenden Form gehören.***

N-Methyl-piperidin-α.α'-dicarbonsäure, N-Methyl-hexahydrodipicolinsäure $C_8H_{13}O_4N = CH_3\cdot NC_5H_8(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. Schmidt, *C.* **1913** II, 1310; *Ar.* **253** [1915], 499, 618; *B.* **49** [1916], 165; Hess, Wissing, *B.* **48** [1915], 1907; H., Suchier, *B.* **48**

[1915], 2061; H., *B.* **49**, 2337. — *B.* Bei vorsichtiger Oxydation von Dihydroscopolin (Bd. XXI, S. 160) mit Chromschwefelsäure (SCHMIDT, *Ar.* **247**, 80; vgl. *Ar.* **253**, 499). — Tafeln mit $1 H_2O$; F: 214—216° (CO_2-Entwicklung); verhält sich bei der Titration wie eine einbasische Säure[1]) (SCH., *Ar.* **247**, 80). — $CuC_8H_{11}O_4N$ (130°). Blaue Nadeln (SCH., *Ar.* **247**, 80). — $C_8H_{13}O_4N + HCl$. Krystalle. F: 224—225° (CO_2-Entwicklung) (SCH., *Ar.* **247**, 80). — $C_8H_{13}O_4N + HCl + AuCl_3$ (getrocknet). Gelbe Blätter (SCH., *Ar.* **247**, 80).

N-Methyl-piperidin-α.α′-dicarbonsäure-dimethylester, N-Methyl-hexahydrodipicolinsäure-dimethylester $C_{10}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.ε-Dibrom-pentan-α.α.ε.ε-tetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 866) mit Methylamin in Benzol im Rohr auf 140—150°, Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Bariumhydroxyd-Lösung und Esterifizierung der so erhaltenen Dicarbonsäure (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **35**, 2072). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 140—141°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, noch schwerer in heißem Wasser.

N-Methyl-piperidin-α.α′-[dicarbonsäure-dimethylester]-hydroxymethylat, N-Methyl-hexahydrodipicolinsäure-dimethylester-hydroxymethylat $C_{11}H_{21}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_5H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$. — **Jodid** $C_{11}H_{20}O_4N \cdot I$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-piperidin-α.α′-dicarbonsäure-dimethylester mit Methyljodid (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **35**, 2072). Prismen. F: 167—168°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther. Beständig gegen Alkalien in der Wärme.

3. ***Piperidin-dicarbonsäure-(3.4), Piperidin-β.γ-dicarbonsäure, Hexahydrocinchomeronsäure*** $C_7H_{11}O_4N =$ $H_2C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$ / H_2C — NH — CH_2. Von den theoretisch vorauszusehenden 4 aktiven und 2 racemischen Formen sind nur 1 aktive und 2 inaktive Formen bekannt, von denen die unter c) angeführte wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Racemate darstellt.

a) ***Aktive Piperidin-β.γ-dicarbonsäure, aktive Hexahydrocinchomeronsäure, Loiponsäure*** $C_7H_{11}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* In geringer Menge durch Oxydation von Cinchonin (Syst. No. 3513) mit Kaliumpermanganat und Behandeln des entstandenen Cinchotenins (s. nebenstehende Formel, Syst. No. 3690) mit Chromschwefelsäure (SKRAUP, *M.* **17**, 377). Bei der Oxydation von d-β-Cincholoiponsäure $HNC_5H_8(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 128) mit Kaliumpermanganat-Lösung bei 0° (SK., *M.* **17**, 376). — Prismen (aus Wasser). F: 259—260° (Zers.); löslich in ca. 20 Tln. heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren (SK.). Verhält sich bei der Titration mit Kalilauge wie eine einbasische Säure[1]) (SK.). Das salzsaure Salz zeigt α = ca. +1° (Wasser; c = 12; l = 1) (KOENIGS, *B.* **30**, 1330). — Wird beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 190—200° in die bei 275° schmelzende inaktive Piperidin-β.γ-dicarbonsäure (s. u.) umgelagert (K.). Gibt ein aus Wasser in Nadeln krystallisierendes, bei 167—168° unter Zersetzung schmelzendes, in Wasser ziemlich schwer lösliches N-Nitrosoderivat (K.). — $C_7H_{11}O_4N + HCl$ (110°). Prismen. F: 216—220°; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in konz. Salzsäure (SK.). — $C_7H_{11}O_4N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Tafeln. F: 201—202°; mäßig löslich in kaltem Wasser; scheidet bei anhaltendem Kochen Gold ab (SK.).

CH · H_2C · CH · CO_2H · CH_2 · CH(OH) · HC · CH_2 · CH_2 · N · N

Diäthylester $C_{11}H_{19}O_4N = HNC_5H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch anhaltendes Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße alkoholische Suspension der Loiponsäure (SKRAUP, *M.* **17**, 381). — $2C_{11}H_9O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich.

N-Acetylderivat $C_9H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NC_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von 1 Tl. Loiponsäure mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid und Lösen des entstandenen Anhydrids (Syst. No. 4298) in wenig warmem Wasser (SKRAUP, *M.* **17**, 380). — Krystalle. F: 204°.

b) ***Inaktive Piperidin-β.γ-dicarbonsäure vom Schmelzpunkt 275°, inaktive Hexahydrocinchomeronsäure vom Schmelzpunkt 275°*** $C_7H_{11}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Loiponsäure (s. o.) oder der bei 256° schmelzenden inaktiven Hexahydrocinchomeronsäure (S. 123) mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 190—200° (KOENIGS, *B.* **30**, 1329, 1330). — Krystalle (aus Wasser). F: 268—270° (Zers.), bei raschem Erhitzen 275°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Optisch inaktiv. — $C_7H_{11}O_4N +$

[1]) Indicator nicht angegeben.

HCl (bei 100°). Tafeln (aus Wasser). Monoklin (MUTHMANN, *B.* **30**, 1330). F: 240—242° (Zers.); leicht löslich (K.). — Hydrobromid. Krystalle. F: 220—222°; sehr leicht löslich (K.). — $C_7H_{11}O_4N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 205° (Zers.) (K.).

c) ***Inaktive Piperidin-β.γ-dicarbonsäure vom Schmelzpunkt 256°, inaktive Hexahydrocinchomeronsäure vom Schmelzpunkt 256°*** $C_7H_{11}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)_2$ (wahrscheinlich Gemisch der beiden inaktiven Diastereoisomeren; vgl. KOENIGS, *B.* **30**, 1331). — *B.* Beim Kochen von Cinchomeronsäure (S. 155) mit Natrium und Alkohol (KOENIGS, *B.* **28**, 3149) oder besser beim Erhitzen der Lösung von 1 Tl. Cinchomeronsäure-γ-äthylester in 100 Tln. absol. Alkohol mit 10 Tln. Natrium auf 140° (KOENIGS, WOLFF, *B.* **29**, 2187). — Krystalle. F: 256° (Zers.); leicht löslich in Wasser (K., W.). — Geht beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 190—200° in die bei 275° schmelzende inaktive Hexahydrocinchomeronsäure (s. o.) über (K., *B.* **30**, 1329). Scheint bei der Nitrosierung neben einem als Hauptprodukt entstehenden, in Wasser leicht löslichen N-Nitrosoderivat (K., W.) eine in Wasser schwerer lösliche N-Nitrosoverbindung zu liefern (K., *B.* **30**, 1329). — $Ca(C_7H_{10}O_4N)_2 + 5H_2O$ (aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Alkohol) (K., W.). — $C_7H_{11}O_4N + HCl$. F: 237° (Gasentwicklung); sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (K., W.). — $C_7H_{11}O_4N + HCl + AuCl_3$ (im Vakuum). Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 205° (Zers.); die wäßr. Lösung scheidet beim Kochen Gold aus (K., W.).

d) ***Piperidin-β.γ-dicarbonsäure-Derivate, deren sterische Beziehungen zu den unter a) bis c) angeführten Säuren unbekannt sind.***

N-Methyl-piperidin-β.γ-dicarbonsäure, N-Methyl-hexahydrocinchomeronsäure $C_8H_{13}O_4N = CH_3\cdot NC_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchomeronsäure-methylbetain (Apophyllensäure, S. 158) mit Zinn + konz. Salzsäure (KOENIGS, WOLFF, *B.* **29**, 2192; vgl. SKRAUP, PICCOLI, *M.* **23**, 274). — $C_8H_{13}O_4N + HCl$. Krystalle (aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Alkohol). F: 206—207° (Gasentwicklung) (K., W.).

Diäthylester $C_{12}H_{21}O_4N = CH_3\cdot NC_5H_8(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der N-Methyl-hexahydrocinchomeronsäure zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei Siedehitze (KOENIGS, WOLFF, *B.* **29**, 2192; SKRAUP, PICCOLI, *M.* **23**, 275). — Flüssigkeit von schwach aminartigem Geruch. Kp_{26}: 153—155° (SK., P.).

Hydroxymethylat des Diäthylesters $C_{13}H_{25}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_5H_8(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. — Jodid $C_{13}H_{24}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Kochen des N-Methyl-hexahydrocinchomeronsäure-diäthylesters mit Methyljodid in Methylalkohol (SKRAUP, PICCOLI, *M.* **23**, 276). Mikroskopische, dreieckige Tafeln (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Liefert beim Behandeln in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Bariumhydroxyd in der Siedehitze 3 oder 4-Dimethylamino-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. XIV, S. 550).

4. ***Pyrrolidin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(5), Pyrrolidin-α-carbonsäure-α'-essigsäure*** $C_7H_{11}O_4N = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH_2 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot & NH & \cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$.

N-Methyl-pyrrolidin-α-carbonsäure-α'-essigsäure, Tropinsäure $C_8H_{13}O_4N = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH_2 \\ HO_2C\cdot H_2C\cdot HC\cdot & N(CH_3) & \cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1534.

a) ***Rechtsdrehende Tropinsäure, d-Tropinsäure*** $C_8H_{13}O_4N = \begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH_2 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot & N(CH_3) & \cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Als Hauptprodukt neben l-Ekgoninsäure bei der Oxydation von l-Ekgonin (S. 196) (LIEBERMANN, *B.* **23**, 2519; **24**, 607; WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1547) oder d-Pseudoekgonin (S. 205) (L., *B.* **24**, 612) mit siedender Chromschwefelsäure. Durch Spaltung von dl-Tropinsäure mit Cinchonin; man löst das durch Kochen der Säure mit Cinchonin und Wasser erhaltene Cinchoninsalz in absol. Alkohol und fällt mit Aceton, wodurch das Salz der l-Tropinsäure sich ausscheidet, während das der d-Tropinsäure in Lösung bleibt (GADAMER, *Ar.* **239**, 670). — Krystalle (aus wenig Wasser oder verd. Alkohol). Schmilzt rasch erhitzt bei 253° (Zers.), langsam erhitzt bei 247—248° (L., *B.* **24**, 612). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (L., *B.* **24**, 607), sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (L., *B.* **23**, 2519). $[\alpha]_D$: +14,8° (Wasser; p = 12) (L., *B.* **24**, 611). Verhält sich bei der Titration mit Kalilauge gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure (W., *B.* **28**, 3278). Die Salze sind linksdrehend (G., *Ar.* **239**, 666). —

d-Tropinsäure reduziert Kaliumpermanganat-Lösung schon in der Kälte (L., *B.* **23**, 2520; vgl. W., *B.* **28**, 2279). — $HO\cdot CuC_8H_{12}O_4N$. Tiefblaue Krystalle mit rotem Flächenschimmer. Geht bei 170° in $CuC_8H_{11}O_4N$ über (L., *B.* **24**, 609). — $CuC_8H_{11}O_4N$. Hellblaues Pulver. Geht beim Lösen in Wasser in das vorhergehende Salz über (L., *B.* **24**, 610). — $Ag_2C_8H_{11}O_4N + 2H_2O$(?). Sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol und Äther gefällt; gibt beim Erwärmen der wäßr. Lösung sofort einen Silberspiegel (L., *B.* **23**, 2520; vgl. L., *B.* **24**, 609). — $Ca(C_8H_{12}O_4N)_2$. Sehr hygroskopisch (L., *B.* **23**, 2519, 2520). — $Ba(C_8H_{12}O_4N)_2$ (120°). Sehr hygroskopisch (L., *B.* **23**, 2520). — $C_8H_{13}O_4N + HCl + H_2O$. Krystalle. Schmilzt unterhalb 100° unter Abspaltung von Salzsäure (L., *B.* **23**, 2520, 2521). — $C_8H_{13}O_4N + HCl + AuCl_3$. Lösliche, goldgelbe Prismen (L., *B.* **23**, 2520, 2521). Triklin asymmetrisch (FOCK, *B.* **24**, 608 Anm.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 544).

[d-Tropinsäure]-dimethylester $C_{10}H_{17}O_4N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot H_2C\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (mit Brücke H_2C——CH_2 zwischen den beiden CH). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von d-Tropinsäure und Methylalkohol (LIEBERMANN, *B.* **24**, 610). — Öl. — Pikrat. Nadeln. F: 120—121° (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 3279).

[d-Tropinsäure]-diäthylester $C_{12}H_{21}O_4N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (mit Brücke H_2C——CH_2 zwischen den beiden CH). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von d-Tropinsäure und Äthylalkohol (LIEBERMANN, *B.* **24**, 610). — Öl.

[d-Tropinsäure]-monomethylester-hydroxymethylat $C_{10}H_{19}O_5N$ = $(HO)(CH_3)_2NC_8H_{12}O_4$. — $C_{10}H_{18}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. *B.* Man digeriert [d-Tropinsäure]-dimethylester-jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd und fällt die Lösung mit Goldchlorwasserstoffsäure (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 3281). Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (Zers.).

[d-Tropinsäure]-dimethylester-hydroxymethylat $C_{11}H_{21}O_5N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (mit Brücke H_2C——CH_2 zwischen den beiden CH). *B.* Das Jodid entsteht aus [d-Tropinsäure]-dimethylester und Methyljodid (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 3280). — Durch Erwärmen des Jodids mit Kaliumcarbonat-Lösung und Behandeln des entstandenen (nicht näher beschriebenen) akt. des-Methyltropinsäure-dimethylesters mit Methyljodid in Äther erhält man akt. des-Methyltropinsäure-dimethylester-jodmethylat (Bd. IV, S. 500). Das Jodid gibt beim Digerieren mit feuchtem Silberoxyd eine neutrale Lösung, aus der Goldchlorwasserstoffsäure das Goldchlorid-Doppelsalz des [d-Tropinsäure]-monomethylester-chlormethylats fällt. Das Jodid wird durch Erhitzen mit Kalilauge auf 240—250° zersetzt unter Bildung von Dimethylamin, Adipinsäure, Ameisensäure und Essigsäure. — Jodid $C_{11}H_{20}O_4N\cdot I$. Blätter und Nadeln (aus Methylalkohol). F: 176—177° (Zers.). — $C_{11}H_{20}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. Mikroskopische Blättchen und Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114°.

b) ***Linksdrehende Tropinsäure, l-Tropinsäure*** $C_8H_{13}O_4N$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H$ (mit Brücke H_2C——CH_2 zwischen den beiden CH). *B.* s. S. 123 bei d-Tropinsäure. — Krystalle (aus Wasser). F: 243°; $[\alpha]_D^{20}$: —14,8° (Wasser; c = 2), —15,2° (Wasser; p = 6) (GADAMER, *Ar.* **239**, 672). — Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +16,5° (Wasser; c = 3).

c) ***Inaktive Tropinsäure, dl-Tropinsäure*** $C_8H_{13}O_4N$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H$ (mit Brücke H_2C——CH_2 zwischen den beiden CH). *B.* Bei der Oxydation von Tropin (Bd. XXI, S. 16) (MERLING, *A.* **216**, 348; LIEBERMANN, *B.* **24**, 612; WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1547) oder Pseudotropin (Bd. XXI, S. 38) (L., *B.* **24**, 2587) mit siedender Chromschwefelsäure. Aus Tropinon (Bd. XXI, S. 258) bei der Oxydation mit Chromsäure (WILLSTÄTTER, *B.* **29**, 398) oder, in geringer Menge, bei längerer Einw. von Ätzkali in Äther (W., BODE, *B.* **33**, 414). Beim Kochen von 2.3-Dioxy-tropan (Bd. XXI, S. 160) mit Chromschwefelsäure (W., *B.* **28**, 2279). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 251° (L., *B.* **24**, 2587), ca. 248° (Zers.) (W., *B.* **28**, 2279). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (W., *B.* **28**, 2279). Optisch inaktiv (L., *B.* **24**, 613). Kann mit Hilfe des Cinchoninsalzes in d- und l-Tropinsäure gespalten werden (GADAMER, *Ar.* **239**, 666). Verhält sich bei der Titration mit Alkali gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure (W., *B.* **28**, 3278). — Entwickelt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1 Mol Kohlendioxyd (M.). Ist in wäßriger oder sodaalkalischer Lösung gegen Kaliumpermanganat sehr unbeständig, beständiger in verd. Schwefelsäure (W., *B.* **28**, 2279). Geht bei der Einw. von siedender Chromschwefelsäure in N-Methylsuccinimid (Bd. XXI, S. 373) über (W., *C.* **1903** I, 841). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasser-

stoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 200° N-Methyl-pyrrolidin (Bd. XX, S. 4) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 1217; CIA., *G.* **29**, 408 Anm.). Bei der Destillation mit Calcium- oder Bariumhydroxyd entstehen eine ölige Base, Ammoniak und andere Zersetzungsprodukte (M.). — $HO\cdot CuC_8H_{12}O_4N$. Kryställchen. Leicht löslich in Wasser (L., *B.* **24**, 613). — $Ag_2C_8H_{11}O_4N$ (?). Körniger Niederschlag. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt; zersetzt sich in wäßr. Lösung beim Aufbewahren, sofort beim Erhitzen, unter Bildung eines Silberspiegels (M.). — $Ba(C_8H_{12}O_4N)_2$ (L., *B.* **24**, 613). — $C_8H_{13}O_4N + HCl + AuCl_3$ (L., *B.* **24**, 613). — $2C_8H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 100° bis 110° (M.).

dl-Tropinsäure-dimethylester $C_{10}H_{17}O_4N =$
H_2C——CH_2
$CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3$.
B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von dl-Tropinsäure und absol. Methylalkohol (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 3278). — Öl. Destilliert bei 268—272° unter teilweiser Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. Wird durch Kochen mit Wasser zu dl-Tropinsäure verseift. — Pikrat $C_{10}H_{17}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 121°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme.

dl-Tropinsäure-diäthylester $C_{12}H_{21}O_4N =$
H_2C——CH_2
$C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
B. Beim Kochen von dl-Tropinsäure mit alkoh. Salzsäure (WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **33**, 414). — Öl. $Kp_{18,5}$: 160°. Leicht löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser.

dl-Tropinsäure-monomethylester-hydroxymethylat $C_{10}H_{19}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_8H_{12}O_4$. — $C_{10}H_{18}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. *B.* Man digeriert dl-Tropinsäure-dimethylester-jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd und fällt die Lösung mit Goldchlorwasserstoffsäure (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 3281). Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 182° (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser.

dl-Tropinsäure-dimethylester-hydroxymethylat $C_{11}H_{21}O_5N =$
H_2C——CH_2
$CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht beim Stehenlassen von dl-Tropinsäure-dimethylester mit Methyljodid (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 3279). — Das Jodid gibt beim Digerieren mit feuchtem Silberoxyd eine neutrale Lösung, aus der Goldchlorwasserstoffsäure das Chloroaurat des dl-Tropinsäure-monomethylester-hydroxymethylats fällt (W.). Beim Erwärmen des Jodids mit Kaliumcarbonat-Lösung auf 70—80° erhält man inakt. des-Methyltropinsäure-dimethylester (Bd. IV, S. 500), beim Erhitzen mit Kalilauge auf 240—250° entstehen Dimethylamin, Adipinsäure, Ameisensäure und Essigsäure (W.). — Jodid $C_{11}H_{20}O_4N\cdot I$. Prismen mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser oder Alkohol), krystallwasserfreie Blättchen (aus absol. Alkohol + Äther); F: 171—172° (Zers.); ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Äther (W.). Methylbestimmung: HERZIG, *B.* **31**, 1548. — $C_{11}H_{20}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 116—117° (W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

dl-Tropinsäure-dipropylester-hydroxymethylat $C_{15}H_{29}O_5N =$
H_2C——CH_2
$C_2H_5\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von [in analoger Weise wie dl-Tropinsäure-dimethylester dargestelltem] dl-Tropinsäure-dipropylester mit Methyljodid (WILLSTÄTTER, *B.* **28**, 3291). — Beim Behandeln des Jodids in heißer wäßriger Lösung mit Kaliumcarbonat entsteht inakt. des-Methyltropinsäure-dipropylester, der mit Methyljodid inakt. des-Methyltropinsäure-dipropylester-jodmethylat (Bd. IV, S. 500) liefert. — Jodid. Öl. — $C_{15}H_{28}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. Schwefelgelbe Nadeln. F: 103°. Schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

5. ***3-Methyl-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)*** $C_7H_{11}O_4N =$
H_2C——$CH\cdot CH_3$
$HO_2C\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von $\alpha.\alpha'$-Dibrom-β-methyl-adipinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 675) mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140° und Verseifung des Reaktionsprodukts mit Barytwasser (WILLSTÄTTER, v. SICHERER, *B.* **32**, 1291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroin. Die Säure erweist sich bei der Titration gegen Phenolphthalein als einbasisch, die ölige, in Wasser leicht lösliche Nitrosoverbindung dagegen als zweibasisch. — Kupfersalz. Blaue Krystallbüschel. Leicht löslich. —

$AgC_7H_{10}O_4N$. Flocken. Leicht löslich in Wasser. — $2C_7H_{11}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Dreieckige Tafeln. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

4. Dicarbonsäuren $C_8H_{13}O_4N$.

1. ***Piperidin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(6), Piperidin-α-carbonsäure-α′-essigsäure, Granatsäure*** $C_8H_{13}O_4N = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von Pseudogranatolin (Bd. XXI, S. 42) mit überschüssiger siedender Chromschwefelsäure (PICCININI, *R. A. L.* [5] **8** I, 397; *G.* **29** I, 415). — Prismen. F: 270°. — Durch Erhitzen mit Quecksilberacetat und 40%iger Essigsäure im Rohr auf 150—160° und Destillation der entstandenen Carbonsäure mit Bariumhydroxyd erhält man α-Picolin.

N-Methyl-piperidin-α-carbonsäure-α′-essigsäure, N-Methyl-granatsäure [1]**, Homotropinsäure** $C_9H_{15}O_4N = \begin{array}{c} H_2C—CH_2—CH_2 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von N-Methyl-pseudogranatolin (Bd. XXI, S. 42) mit siedender Chromschwefelsäure (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **26** II, 154; *B.* **29**, 487). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 240° bis 245° (Aufschäumen). Fast unlöslich in Alkohol und Äther. — $C_9H_{15}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Rosetten. F: 190° (Zers.).

Dimethylester $C_{11}H_{19}O_4N = \begin{array}{c} H_2C—CH_2—CH_2 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine Suspension von N-Methyl-granatsäure in Methylalkohol (PICCININI, *G.* **29** II, 108). — Stechend riechendes Öl. Löslich in verd. Säuren, gibt aber keine krystallisierbaren Salze.

N-Methyl-granatsäure-dimethylester-hydroxymethylat $C_{12}H_{23}O_5N = \begin{array}{c} H_2C——CH_2——CH_2 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. — **Jodid** $C_{12}H_{22}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Stehenlassen von N-Methyl-granatsäure-dimethylester mit Methyljodid (PICCININI, *G.* **29** II, 108). Prismen (aus Alkohol). F: 167°. Wird beim Erwärmen mit Kaliumcarbonat in wäßr. Lösung in Dimethylgranatensäure-dimethylester (Bd. IV, S. 500) übergeführt.

2. ***Piperidin-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4), Piperidin-β-carbonsäure-γ-essigsäure, Cincholoiponsäure*** $C_8H_{13}O_4N = \begin{array}{c} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H \\ H_2C——NH——CH_2 \end{array}$. Es existieren zwei Diastereoisomere, die als α- und β-Cincholoiponsäure bezeichnet werden.

a) ***α-Cincholoiponsäure*** $C_8H_{13}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α) ***Rechtsdrehende Form, d-α-Cincholoiponsäure*** $C_8H_{13}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt die heiße wäßrige Lösung von dl-α-Cincholoiponsäure mit Brucin; es krystallisiert ein Gemisch der Brucinsalze der l- und der dl-α-Cincholoiponsäure aus, während das Gemisch der Salze der d- und dl-α-Säure in Lösung bleibt; man zersetzt die so getrennten Brucinsalze mit Bariumhydroxyd-Lösung, fällt aus dem Filtrat das Barium mit Schwefelsäure aus und dampft ein; aus der Lösung krystallisiert zuerst die dl-Säure, dann die d- bezw. l-Säure (WOHL, MAAG, *B.* **42**, 627). — Krystalle. F: 253°. $[\alpha]_D^{20}$: +34,9° (Wasser; p = 4).

β) ***Linksdrehende Form, l-α-Cincholoiponsäure*** $C_8H_{13}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei rechtsdrehender α-Cincholoiponsäure. Entsteht auch beim Erhitzen von d-β-Cincholoiponsäure mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser (KOENIGS, *B.* **30**, 1332). — Wasserfreie Prismen (aus Wasser). F: 253° (korr.); leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; $[\alpha]_D^{20}$: —35,0° (Wasser; p = 4) (WOHL, MAAG, *B.* **42**, 628). Gibt ein aus Wasser krystallisierbares, bei 173—175° schmelzendes N-Nitrosoderivat (K.). — **Hydrochlorid.** Krystalle. F: ca. 197°; linksdrehend (K.).

N-Methyl-l(?)-α-cincholoiponsäure-diäthylester-hydroxymethylat $C_{14}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_5H_8(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht beim Eintragen von siedender Kaliumcarbonat-Lösung in die siedende wäßrige Lösung des N-Methyl-[d-β-cincholoiponsäure]-diäthylester-jodmethylats (SKRAUP, *M.* **17**, 391). — **Jodid** $C_{14}H_{26}O_4N\cdot I$.

---

[1]) Zu diesem Namen vgl. PICCININI, *G.* **29** I, 410.

Prismen (aus Wasser). F: 120°. $[\alpha]_D^{20}$: —92,9° (Wasser; p = 0,5). — $2C_{14}H_{26}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 216° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

N-Äthyl-l(?)-α-cincholoiponsäure $C_{10}H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot NC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von N-Äthyl-d-β-cincholoiponsäure mit Essigsäureanhydrid und Kochen der entstandenen Verbindung $C_{10}H_{15}O_3N$ vom Schmelzpunkt 194° (S. 129) mit Barytwasser (KOENIGS, *B.* **30**, 1333, 1334). — Krystalle. F: 228° (Zers.). Linksdrehend. Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Verbindung $C_{10}H_{15}O_3N$ vom Schmelzpunkt 194° zurückverwandelt. — $Ba(C_{10}H_{16}O_4N)_2$. Amorph. — Hydrochlorid. F: ca. 180°.

γ) ***Inaktive Form, dl-α-Cincholoiponsäure*** $C_8H_{13}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin mit Natrium-malonester in Alkohol und 12-stdg. Kochen des Produkts mit Bariumhydroxyd und Wasser (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **40**, 4702, 4706). Beim Behandeln des Monoamids oder des Mononitrils (s. u.) mit Salzsäure (W., L., *B.* **40**, 4704). Beim Erhitzen von dl-β-Cincholoiponsäure mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser auf 180—190° (W., L., *B.* **40**, 4709). — Prismen mit 1 H_2O; verliert das Wasser bei 110°, nimmt es beim Stehen an der Luft wieder auf; die wasserhaltige Verbindung zersetzt sich bei 145°, die wasserfreie bei 208—209° (korr.); sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in 96%igem Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Aceton (W., L.). Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die opt.-akt. Komponenten zerlegen (W., MAAG, *B.* **42**, 627). — Das salzsaure Salz gibt beim Behandeln in eiskalter wäßriger Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure ein N-Nitrosoderivat (s. u.) (W., L.). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit konz. Schwefelsäure auf 270—280° entsteht γ-Picolin (W., L.). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die wäßr. Lösung von dl-Cincholoiponsäure bildet sich N-Acetyl-dl-cincholoiponsäure; kocht man das bromwasserstoffsaure Salz mit Essigsäureanhydrid, so erhält man N-Acetyl-dl-cincholoiponsäure-anhydrid (Syst. No. 4298) (W., M.). — $C_8H_{13}O_4N + HCl$. Tafeln oder Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 212—213° (korr.); leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem absolutem Alkohol, in siedendem erst nach einiger Zeit löslich; die Lösungen werden beim Eindunsten leicht sirupös und erstarren dann krystallinisch (W., L.). — $C_8H_{13}O_4N + HBr$. Körnige Krystalle oder Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: 224—225° (korr.) (Gasentwicklung) (W., L.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem absolutem Alkohol (W., L.). — $2C_8H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Tafeln oder Prismen. Das wasserhaltige Salz zersetzt sich rasch erhitzt bei 160—170°, das wasserfreie bei 215—217° (korr.), langsam erhitzt bei 210° (korr.); in warmem Wasser oder Alkohol leichter löslich als in kaltem, unlöslich in Äther (W., L.).

Monoamid, Piperidin-β-carbonsäureamid-γ-essigsäure $C_8H_{14}O_3N_2 = HNC_5H_8(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Kochen des aus 3-Cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin und Natrium-malonester in Alkohol erhaltenen Produkts mit Bariumhydroxyd und Wasser (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **40**, 4703). — $C_8H_{14}O_3N_2 + HCl$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Zersetzt sich langsam erhitzt bei 244—245° (korr.), rasch erhitzt bei 251°. Löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure dl-α-Cincholoiponsäure.

Mononitril, [3-Cyan-piperidyl-(4)]-essigsäure $C_8H_{12}O_2N_2 = HNC_5H_8(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1—1½-stdg. Kochen des aus 3-Cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin und Natrium-malonester in Alkohol erhaltenen Produkts mit Bariumhydroxyd und Wasser (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **40**, 4703, 4704). — $C_8H_{12}O_2N_2 + HCl$. Spieße (aus schwacher Salzsäure oder Wasser). Färbt sich bei 300° braun, zersetzt sich gegen 330° (korr.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, sehr schwer in Alkohol. —Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure dl-α-Cincholoiponsäure.

N-Acetylderivat $C_{10}H_{15}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die wäßr. Lösung von dl-α-Cincholoiponsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Kochen von bromwasserstoffsaurer dl-α-Cincholoiponsäure mit Essigsäureanhydrid und Behandeln des entstandenen Anhydrids (Syst. No. 4298) mit warmem Wasser (WOHL, MAAG, *B.* **42**, 629). — Nadeln. F: 175° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

N-Nitrosoderivat $C_8H_{12}O_5N_2 = ON\cdot NC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der eiskalten wäßrigen Lösung von salzsaurer dl-α-Cincholoiponsäure mit Natriumnitrit und Salzsäure (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **40**, 4705). — Prismen (aus Wasser). F: 152—153° (korr.) (Gasentwicklung). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, noch schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Durch längeres Erwärmen mit konz. Salzsäure wird dl-α-Cincholoiponsäure regeneriert.

b) ***β-Cincholoiponsäure*** $C_8H_{13}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α) ***Rechtsdrehende Form, d-β-Cincholoiponsäure*** $C_8H_{13}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. KOENIGS, *B.* **30**, 1326; SKRAUP, *M.* **21**, 880; **23**, 269. — *B.* Bei der Oxydation von [3-Äthyl-piperidyl-(4)]-essigsäure (Cincholoipon) (S. 11) mit siedender Chromschwefelsäure (SKRAUP, *M.* **9**, 811), von [3-Vinyl-piperidyl-(4)]-essigsäure (Merochinen) (S. 19) mit siedender Chromschwefelsäure (KOENIGS, *B.* **28**, 1986; *A.* **347**, 207), glatter in kalter verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat (KOE., *B.* **28**, 3150; *A.* **347**, 208). Aus Cinchonin (Formel I) (Syst. No. 3513) beim Kochen mit

I. [Strukturformel: Chinolyl—CH(OH)·HC< mit CH, H_2C, CH_2, CH_2, N, CH·CH:CH_2]

II. [Strukturformel: Chinolyl—CH(OH)·HC< mit CH, H_2C, CH_2, CH_2, N, CH·CO_2H]

Chromschwefelsäure (SK., *M.* **9**, 785, 789), glatter durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure und Behandeln des entstandenen Cinchotenins (Formel II) (Syst. No. 3690) mit siedender Chromschwefelsäure (SK., *M.* **16**, 175; **17**, 365). Durch Oxydation von Cinchonidin (Formel I) (Syst. No. 3513) mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure und Behandeln des entstandenen Cinchotenidins (Formel II) (Syst. No. 3690) mit heißer Chromschwefelsäure (SCHNIDERSCHITSCH, *M.* **10**, 54, 57). Durch Oxydation von Chinin

III. [Strukturformel: $CH_3\cdot O\cdot$Chinolyl—CH(OH)·HC< mit CH, H_2C, CH_2, CH_2, N, CH·CH:CH_2]

IV. [Strukturformel: $CH_3\cdot O\cdot$Chinolyl—CH(OH)·HC< mit CH, H_2C, CH_2, CH_2, N, CH·CO_2H]

(Formel III) (Syst. No. 3538) bezw. Chinidin (Formel III) (Syst. No. 3538) mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure und Kochen des entstandenen Chitenins (Formel IV) (Syst. No. 3691) (SK., *M.* **10**, 42, 45, 47) bezw. Chitenidins (Formel IV) (Syst. No. 3691) (WÜRSTL, *M.* **10**, 67, 70) mit Chromschwefelsäure. Bei der Oxydation von Cinchotoxin (Formel V) (Syst. No. 3571) (SK., PUM, *M.* **10**, 227) oder Chinotoxin (Formel VI) (Syst. No. 3635) (SK., WÜ.,

V. [Strukturformel: Chinolyl—CO·CH_2·CH_2—CH< mit H_2C, H_2C, NH, CH_2, CH·CH:CH_2]

VI. [Strukturformel: $CH_3\cdot O\cdot$Chinolyl—CO·CH_2·CH_2—CH< mit H_2C, H_2C, NH, CH_2, CH·CH:CH_2]

M. **10**, 225) mit Kaliumpermanganat und dann mit Chromschwefelsäure. Man behandelt N-Acetyl-dl-β-cincholoiponsäure (S. 130) in wäßr. Lösung mit Brucin, zersetzt das sich ausscheidende Brucinsalz der N-Acetyl-d-β-cincholoiponsäure mit Bariumhydroxyd und verseift die Acetylverbindung mit verdünnter siedender Salzsäure (WOHL, MAAG, *B.* **42**, 630).

Prismen mit 1 H_2O (aus verdunstender wäßriger Lösung) (SKRAUP, *M.* **9**, 797). Monoklin (sphenoidisch) (LIPPITSCH, *M.* **9**, 801; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 720). Verliert das Krystallwasser bei 120—125° (SK., *M.* **9**, 800). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 126—127°, die wasserfreie bei 225—226° (SK., *M.* **10**, 46) unter Gasentwicklung (SK., *M.* **9**, 799). Sehr leicht löslich in Wasser (SK., *M.* **9**, 799), unlöslich in absol. Alkohol (SK., *M.* **10**, 46) und in Äther, leicht löslich in salzsäurehaltigem Alkohol (SK., *M.* **9**, 789). $[\alpha]_D^{20}$: +30,1° (Wasser; c = 4) (SK., *M.* **10**, 47; SCHNIDERSCHITSCH, *M.* **10**, 60), +30,9° (Wasser; c = 4) (WÜRSTL, *M.* **10**, 71). Verhält sich beim Titrieren mit Alkalilauge gegen Lackmus wie eine einbasische Säure (SK., *M.* **9**, 800). Geht beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser in l-α-Cincholoiponsäure über (KOENIGS, *B.* **30**, 1332). — Wird durch Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte zu Loiponsäure (S. 122) oxydiert (SK., *M.* **17**, 376). Wird weder durch Natriumamalgam (SK., *M.* **9**, 790) noch durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (SK., *M.* **17**, 386) angegriffen. Gibt mit salpetriger Säure ein N-Nitrosoderivat (S. 130) (SK., *M.* **9**, 793). Einw. von Phosphorpentachlorid: SK., *M.* **17**, 374. Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit konz. Schwefelsäure auf 260—270° entstehen 4-Methyl-pyridin, γ-Piperidylessigsäure und 4-Methyl-piperidin-carbonsäure-(3) (S. 11) (SK., *M.* **17**, 368). Bei der Destillation des salzsauren Salzes mit Kalk erhält man viel Ammoniak, geringe Mengen einer Base $C_7H_{15}N$ [deren Platinsalz $C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$ bei 194—196° schmilzt] und ein bei 150—200° destillierendes, die Fichtenspan-Reaktion lieferndes Öl von der Zusammensetzung eines Tetramethylpyrrols (SK., *M.* **17**, 383; vgl. KOE., *B.* **30**, 1327). Bei der Destillation des Bleisalzes mit Zinkstaub entstehen geringe Mengen Pyridin und vielleicht etwas Picolin (SK., *M.* **9**, 792; vgl. SK., *M.* **17**, 367). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid erhält man

N-Acetyl-d-β-cincholoiponsäure-anhydrid (Syst. No. 4298) (SK., *M.* 17, 372). Zur Einw. von Benzoylchlorid vgl. SCHNIDERSCHITSCH, *M.* 10, 62. — $Pb(C_8H_{12}O_4N)_2$. Pulver. In jedem Verhältnis löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (SK., *M.* 9, 788). — $C_8H_{13}O_4N + HCl$. Prismen und Tafeln (aus verd. Salzsäure). Rhombisch bisphenoidisch (LIPPITSCH, *M.* 9, 797; LEHMANN, *B.* 42, 633; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 720). F: 192—194° (Gasentwicklung) (SK., *M.* 9, 798; WOHL, MAAG, *B.* 42, 631). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Salzsäure (SCHN., *M.* 10, 58). $[\alpha]_D^{20}$: +38,0° (Wasser; p = 4) (WOHL, MAAG, *B.* 42, 631).

Diäthylester. $C_{12}H_{21}O_4N = HNC_5H_8(CO_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Sättigen der Lösung von salzsaurer d-β-Cincholoiponsäure in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (SKRAUP, *M.* 16, 176). — Das salzsaure Salz wird erst durch wiederholtes Eindampfen der wäßr. Lösung unter Zusatz von Salzsäure zu salzsaurer d-β-Cincholoiponsäure verseift (SK., *M.* 16, 177). — $C_{12}H_{21}O_4N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 164—165° (SK., *M.* 16, 176). — $2C_{12}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 181°; ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SK., *M.* 17, 387).

N-Methyl-d-β-cincholoiponsäure-monoäthylester-hydroxymethylat $C_{12}H_{23}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{10}H_{16}O_4$. — $C_{12}H_{22}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. *B.* Durch Behandeln der wäßr. Lösung von N-Methyl-d-β-cincholoiponsäure-diäthylester-jodmethylat mit Silberoxyd und Fällen der Lösung mit Goldchlorid (SKRAUP, *M.* 17, 390). Tafeln. F: 90—95°. Scheidet beim Umkrystallisieren Gold ab.

N-Methyl-d-β-cincholoiponsäure-diäthylester-hydroxymethylat $C_{14}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_5H_8(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von salzsaurem d-β-Cincholoiponsäure-diäthylester mit Methylalkohol, staubförmigem (durch Erhitzen von Kaliumdicarbonat auf 180—200° bereitetem) Kaliumcarbonat und Methyljodid (SKRAUP, *M.* 17, 388; 21, 889). — Das Jodid geht beim Behandeln in siedender wäßriger Lösung mit siedender Kaliumcarbonat-Lösung in N-Methyl-l(?)-α-cincholoiponsäure-diäthylester-jodmethylat (S. 126) über (SK., *M.* 17, 391). Bei der Einw. von konzentrierter warmer Kalilauge auf das Jodid entstehen 4 oder 5-Dimethylamino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2) und ihr Diäthylester (Bd. XIV, S. 551); die Säure erhält man ausschließlich, wenn man verdünnte wäßrig-alkoholische Kalilauge auf das Jodid in der Wärme einwirken läßt; läßt man auf das Jodid zuerst Kalilauge in wäßr. Alkohol einwirken und erhitzt dann mit festem Kaliumhydroxyd auf 270°, so wird β-[α-Carboxy-äthyl]-glutarsäure (Bd. II, S. 827) gebildet (SK., *M.* 21, 890, 893, 901). — Jodid $C_{14}H_{26}O_4N\cdot I$. Nadeln (aus schwefelwasserstoffhaltigem Wasser). F: 176°; sublimierbar; löslich bei Zimmertemperatur in ca. 4 Tln. Wasser; sehr leicht löslich in Methylalkohol, schwerer in Chloroform; $[\alpha]_D^{20}$: —43,1° (Wasser; p = 0,5) (SK., *M.* 17, 389). — $C_{14}H_{26}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldglänzende Blätter (aus Wasser). F: 80—82°; schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol (SK., *M.* 17, 390). — Chloroplatinat. Blättchen. F: 210—213°; leicht löslich in heißem Wasser (SK., *M.* 17, 390).

N-Äthyl-d-β-cincholoiponsäure $C_{10}H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot NC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln des d-β-Cincholoiponsäure-diäthylesters mit Äthyljodid und darauffolgende Verseifung mit verd. Salzsäure (KOENIGS, *B.* 30, 1333). — F: 214—215° (Zers.). Rechtsdrehend. Wird durch Kochen mit Barytwasser nicht verändert. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid zwei isomere Verbindungen $C_{10}H_{15}O_3N$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{15}O_3N$ vom Schmelzpunkt 105°. *B.* Neben der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 194° beim Kochen von N-Äthyl-d-β-cincholoiponsäure mit Essigsäureanhydrid (KOENIGS, *B.* 30, 1333). — F: 105°. Dreht schwächer nach links als das bei 194° schmelzende Isomere. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Entfärbt kalte schwefelsaure Permanganat-Lösung. Bildet beim Erwärmen mit Wasser und Silbercarbonat ein Silbersalz, das bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Verbindung $C_{10}H_{15}O_3N$ regeneriert.

Verbindung $C_{10}H_{15}O_3N$ vom Schmelzpunkt 194°. *B.* Aus N-Äthyl-d-β-cincholoiponsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Erhitzen mit Glycerin im Wasserstoffstrom auf 300° (KOENIGS, *B.* 30, 1333, 1334). — F: 194°. Linksdrehend. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Entfärbt kalte schwefelsaure Permanganat-Lösung. Bildet beim Erwärmen mit Wasser und Silbercarbonat ein Silbersalz, das bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Verbindung $C_{10}H_{15}O_3N$ regeneriert. Wird durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser in das Bariumsalz der N-Äthyl-l(?)-α-cincholoiponsäure (S. 127) übergeführt.

N-Acetyl-d-β-cincholoiponsäure $C_{10}H_{15}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von salzsaurer d-β-Cincholoiponsäure mit Essigsäureanhydrid und Erwärmen des entstandenen Anhydrids (Syst. No. 4298) mit Wasser (SKRAUP, *M.* 17, 372). Aus N-Acetyl-dl-β-cincholoiponsäure durch Spaltung mit Brucin (WOHL, MAAG, *B.* 42, 630). — Strahlige Krystallmasse. F: 168° (SK.), 167—168° (W., M.). $[\alpha]_D^{20}$: +19,9° (Wasser; p = 8), +19,4°

(Wasser; p = 5) (W., M.). — Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure in d-β-Cincholoiponsäure übergeführt (W., M.). — $CuC_{10}H_{13}O_5N + 2H_2O$. Grüner, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag (Sk.).

N-Nitroso-d-β-cincholoiponsäure $C_8H_{12}O_5N_2 = ON\cdot NC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf das Bariumsalz der d-β-Cincholoiponsäure in wäßr. Lösung (Skraup, *M.* 9, 793). — Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Rhombisch (bisphenoidisch) (Lippitsch, *M.* 9, 795; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 720). F: 161—163°; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol; wird durch konz. Salzsäure unter Bildung von d-β-Cincholoiponsäure zersetzt; gibt die Liebermannsche Nitroso-Reaktion (Sk.). — $BaC_8H_{10}O_5N_2$ (bei 115°). Amorph, hygroskopisch; wird aus wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (Sk.).

β) ***Linksdrehende Form, l-β-Cincholoiponsäure*** $C_8H_{13}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt N-Acetyl-dl-β-cincholoiponsäure in heißer wäßriger Lösung mit Brucin, filtriert vom auskrystallisierenden Brucinsalz der N-Acetyl-d-β-cincholoiponsäure ab, befreit das Filtrat von Brucin und verseift die rohe N-Acetyl-l-β-cincholoiponsäure mit Salzsäure (Wohl, Maag, *B.* 42, 632). — Hydrochlorid. Prismen (aus Wasser). Rhombisch bisphenoidisch (Lehmann, *B.* 42, 633; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 720). F: 192—194°; $[\alpha]_D^{20}$: —36,5° (Wasser; p = 4) (W., M.).

γ) ***Inaktive Form, dl-β-Cincholoiponsäure*** $C_8H_{13}O_4N = HNC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin (S. 15) mit Natriummalonester in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit rauchender Salzsäure; aus dem so erhaltenen Gemisch von salzsaurer dl-β- und dl-α-Cincholoiponsäure krystallisiert das Hydrochlorid der β-Säure zuerst aus und wird mit Silbercarbonat in die freie Säure übergeführt (Wohl, Losanitsch, *B.* 40, 4702, 4710). — Prismen. Zersetzt sich schnell erhitzt bei 248—249° (korr.), langsam erhitzt bei 242° (korr.); sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (W., L.). — Geht beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser auf 180—190° in dl-α-Cincholoiponsäure über (W., L.). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit konz. Schwefelsäure auf 270—280° erhält man γ-Picolin (W., L.). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die wäßr. Lösung von dl-β-Cincholoiponsäure bei Zimmertemperatur entsteht N-Acetyl-dl-β-cincholoiponsäure; kocht man das bromwasserstoffsaure Salz mit Essigsäureanhydrid, so erhält man N-Acetyl-dl-β-cincholoiponsäure-anhydrid (Syst. No. 4298) (Wohl, Maag, *B.* 42, 630). — $C_8H_{13}O_4N + HCl$. Prismen (aus verd. Salzsäure). Rhombisch (Dietrich, *B.* 40, 4710); zersetzt sich rasch erhitzt bei 229°, langsam erhitzt bei 223—224° (korr.); wird bei längerem Aufbewahren trübe; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther (W., L.). — $C_8H_{13}O_4N + HBr$. Körnige Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Zersetzt sich bei 226° (korr.); leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol (W., L.). — $2C_8H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Tafeln oder Prismen. Zersetzt sich bei 225°; sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in absol. Alkohol (W., L.).

N-Acetylderivat $C_{10}H_{15}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von bromwasserstoffsaurer dl-β-Cincholoiponsäure mit Essigsäureanhydrid und Erwärmen des entstandenen Anhydrids (Syst. No. 4298) mit Wasser (Wohl, Maag, *B.* 42, 630). Durch Behandeln von dl-β-Cincholoiponsäure in wäßr. Lösung mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (W., M.). — Warzen. F: 184—185° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Läßt sich mit Brucin in die optisch aktiven Komponenten spalten.

N-Nitrosoderivat $C_8H_{12}O_5N_2 = ON\cdot NC_5H_8(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der eiskalten Lösung von dl-β-Cincholoiponsäure mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (Wohl, Losanitsch, *B.* 40, 4711). — Krystalle (aus Wasser). F: 157—158° (korr.) (Zers.). In kaltem Wasser viel schwerer löslich als in heißem. Wird schon durch einmaliges Eindampfen mit rauchender Salzsäure in dl-β-Cincholoiponsäure zurückverwandelt.

5. 2.6-Dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-hexahydrodinicotinsäure, α.α'-Lupetidin-β.β'-dicarbonsäure $C_9H_{15}O_4N$ = $HO_2C\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{13}H_{23}O_4N = \frac{C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Neben α.α'-Lutidin-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester aus N.γ-Dihydro-α.α'-lutidin-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester

durch Erhitzen in Gegenwart von Palladiummohr auf 120—200° (KNOEVENAGEL, FUCHS, *B.* **35**, 1788; **36**, 2852) oder durch Behandeln mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (K., F., *B.* **35**, 1791); man trennt die beiden Ester durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther (K., F., *B.* **35**, 1796). Bei der Einw. von Zinnchlorür + Salzsäure auf das N-Nitrosoderivat (K., F., *B.* **35**, 1795). — Würfel (aus 60%igem Alkohol). F: 92—94°; 1 Tl. löst sich bei 17° in 1200 Tln. Petroläther; an der Luft sehr unbeständig; wird beim Erhitzen auf 100° unter Durchleiten von Sauerstoff oxydiert; entfärbt Kaliumpermanganat in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung (K., F., *B.* **35**, 1797, 1798). — Chloroplatinat. Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (K., F., *B.* **35**, 1798).

N-Nitrosoderivat des Diäthylesters $C_{13}H_{22}O_5N_2$ =

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC—CH_2—CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
$CH_3 \cdot HC \cdot N(NO) \cdot CH \cdot CH_3$

. *B.* Durch Lösen von N.γ-Dihydro-α.α'-lutidin-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester in konz. Salzsäure und Behandeln der Lösung mit Natriumnitrit (K., F., *B.* **35**, 1794). — Krystalle (aus Alkohol). F: 54°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 95°. Geht beim Behandeln mit Zinnchlorür + Salzsäure in α.α'-Lupetidin-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester über.

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.

1. Pyrrol-dicarbonsäure-(2.5), Pyrrol-α.α'-dicarbonsäure $C_6H_5O_4N$ =

$HC——CH$
$HO_2C \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CO_2H$

. Zur Konstitution vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* **20**, 2595; *G.* **17**, 261. — *B.* Beim Schmelzen von [5-Carboxy-pyrryl-(2)]-glyoxylsäure mit Kaliumhydroxyd (C., S., *B.* **19**, 1959; *G.* **16**, 377). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwärzt sich gegen 260° und zerfällt unter teilweiser Sublimation in Pyrrol und Kohlendioxyd; löslich in Äther und Aceton, fast unlöslich in Essigester, Chloroform, Benzol und Petroläther (C., S., *B.* **19**, 1959; *G.* **16**, 377). — $Ag_2C_6H_3O_4N$ (C., S., *B.* **19**, 1960; *G.* **16**, 377).

Monomethylester $C_7H_7O_4N = HNC_4H_2(CO_2H)(CO_2 \cdot CH_3)$. *B.* Neben dem Dimethylester beim Behandeln des Silbersalzes der Pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) mit Methyljodid in Äther; man trennt die Ester mit Soda-Lösung (C., S., *B.* **19**, 1960; **20**, 2601 Anm.; *G.* **16**, 378; **17**, 269 Anm.). — F: 243° (C., S., *B.* **20**, 2601 Anm.; *G.* **17**, 269 Anm.).

Dimethylester $C_8H_9O_4N = HNC_4H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 132°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in siedendem Wasser (C., S., *B.* **19**, 1960; *G.* **16**, 378).

Diäthylester $C_{10}H_{13}O_4N = HNC_4H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (C., S., *B.* **19**, 1960; *G.* **16**, 379). — Nadeln. F: 82°.

N-Äthyl-pyrrol-α.α'-dicarbonsäure $C_8H_9O_4N$ =

$HC——CH$
$HO_2C \cdot C \cdot N(C_2H_5) \cdot C \cdot CO_2H$

. *B.* Aus der folgenden Verbindung durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 130° (BELL, *B.* **10**, 1864). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser. — Zerfällt bei 250°, ohne zu schmelzen, in N-Äthyl-pyrrol und Kohlendioxyd. Wird auch bei der Behandlung mit konz. Säuren in der Kälte zersetzt. — $Ag_2C_8H_7O_4N$. Unlöslich in Wasser.

Bis-äthylamid $C_{12}H_{19}O_2N_3$ =

$HC——CH$
$C_2H_5 \cdot NH \cdot OC \cdot C \cdot N(C_2H_5) \cdot C \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$

. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen in sehr kleiner Menge bei der Destillation von schleimsaurem Äthylamin (BELL, *B.* **10**, 1864). — Nadeln. F: 229—230°. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Säuren. — Bleibt beim Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge unverändert; zerfällt aber beim Erhitzen mit starker alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 130° in Äthylamin und N-Äthyl-pyrrol-α.α'-dicarbonsäure.

N-Phenyl-pyrrol-α.α'-dicarbonsäure $C_{12}H_9O_4N$ =

$HC——CH$
$HO_2C \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CO_2H$

. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von schleimsaurem Anilin auf 240° (PICTET, STEINMANN, *B.* **35**, 2533; *C.* **1902** I, 1298). — Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Zersetzt sich bei 235—240° in N-Phenyl-pyrrol und Kohlendioxyd. — $Ag_2C_{12}H_7O_4N$.

3.4-Dibrom-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) $C_6H_3O_4NBr_2 = \frac{BrC\text{———}CBr}{HO_2C\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2H}$. *B.* Man behandelt Pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester in Wasser mit Bromdampf und verseift den entstandenen 3.4-Dibrom-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester durch Kochen mit verd. Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **20**, 2600; *G.* 17, 267). — Nadeln. Schmilzt erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser. — Gibt beim Auflösen in rauchender Salpetersäure 3.4-Dibrom-2.5-dinitro-pyrrol.

Dimethylester $C_8H_7O_4NBr_2 = \frac{BrC\text{———}CBr}{CH_3\cdot O_2C\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot CH_3}$. *B.* s. die vorangehende Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 222°; leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser (C., S., *B.* **20**, 2601; *G.* 17, 269).

Verbindung $C_4H_4O_4NBr$ [vielleicht Oximinomalonsäure-methylester-bromid $CH_3\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot COBr$]. *B.* Beim Auflösen von 3.4-Dibrom-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester in rauchender Salpetersäure (D: 1,5) bei —18° (C., S., *B.* **20**, 2601; *G.* 17, 270). — Krystallinisch. F: 168—171° (Zers.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther. — Reagiert sauer; zerlegt Carbonate.

2. Dicarbonsäuren $C_8H_9O_4N$.

1. ***2-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(5)*** $C_8H_9O_4N = \frac{HC\text{———}C\cdot CO_2H}{HO_2C\cdot CH_2\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CH_3}$.

Diäthylester $C_{12}H_{17}O_4N = \frac{HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des β'-Oxo-α-acetyl-adipinsäure-diäthylesters mit Ammoniumacetat und Eisessig (NEF, *A.* **266**, 85). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Eisessig). F: 186°. Unzersetzt flüchtig.

2. ***3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_8H_9O_4N = \frac{HO_2C\cdot C\text{———}C\cdot CH_3}{CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2H}$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln einer Lösung äquimolekularer Mengen von Acetessigester und Isonitrosoacetessigester in Essigsäure mit Zinkstaub (KNORR, *A.* **236**, 317), beim Eintragen einer konz. Lösung von 2 Tln. Natriumnitrit in eine essigsaure Lösung von 7 Tln. Acetessigester unter Kühlung und Reduktion des Reaktionsgemisches mit Zinkstaub (K., *A.* **236**, 319) sowie bei der Reduktion eines Gemisches aus Isonitrosoacetessigester mit β-Amino-crotonsäure-äthylester oder mit β-Methylamino-crotonsäure-äthylester (K., *A.* **236**, 321). Die freie Säure entsteht durch Verseifung des Diäthylesters mit Natronlauge (K., *A.* **236**, 324). — Krystallinische Flocken, die sich bei Gegenwart von Säuren rasch rot färben (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}1\times10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösung berechnet) (ANGELI, *G.* **22** II, 15). — Zerfällt bei 260° glatt und ohne zu schmelzen in 2.4-Dimethyl-pyrrol und Kohlendioxyd; dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen mit Mineralsäuren (Auftreten der Fichtenspan-Reaktion) (K.). Reduziert beim Kochen ammoniakalische Silber-Lösung (K.). Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Tetramethyl-pyrokoll-dicarbonsäure nebenstehender Formel (Syst. No. 3699) über (MAGNANINI, *B.* **21**, 2876; vgl. M., *B.* **22**, 35; ERLENMEYER, *B.* **22**, 794). — Die Salze sind amorph (K.).

```
                                   CH3
                                   |
CH3·C=====C<  CO  >N<  C====C·CO2H
HO2C·C====C<  N   <CO  >C=====C·CH3
          |
          CH3
```

3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-äthylester-(4) $C_{10}H_{13}O_4N = \frac{C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{———}C\cdot CH_3}{CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2H}$. Zur Konstitution vgl. MAGNANINI, *B.* **21**, 2864, 2874; **22**, 40. — *B.* Man kocht den Diäthylester (S. 133) mit einem mäßigen Überschuß alkoh. Kalilauge, bis sich das Reaktionsgemisch auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt (KNORR, *A.* **236**, 320, 322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (Zers.) (K.). Fast unlöslich in Wasser (K.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (K.). Gibt beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid Tetramethyl-pyrokoll-dicarbonsäure-diäthylester (M., *B.* **21**, 2877; **22**, 35; vgl. ERLENMEYER, *B.* **22**, 794). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 200—205° erhält man 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (M., *B.* **21**, 2865). — $AgC_{10}H_{12}O_4N$. Amorpher Niederschlag (K.).

3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{12}H_{17}O_4N$ =
$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C$——$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4), S. 132. — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 134—135° (KNORR, *A.* **236**, 319). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser; unlöslich in starker Salzsäure (K.). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure; fällt beim Verdünnen der Lösung unverändert wieder aus (K.). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erhält man 2.4-Dimethyl-pyrrol (K.). Die gleiche Verbindung entsteht beim Erhitzen mit Alkalilauge im Rohr auf 150—160°, während man bei längerem Kochen mit wäßr. Alkalilauge oder mit viel überschüssiger alkoholischer Kalilauge 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4) erhält; beim Kochen mit einem mäßigen Überschuß alkoh. Kalilauge bildet sich hauptsächlich 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-äthylester-(4) (K.; vgl. MAGNANINI, *B.* **21**, 2864, 2874; **22**, 40). — $KC_{12}H_{16}O_4N$ (K.).

3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-anilid-(4) $C_{14}H_{14}O_3N_2$ =
$C_6H_5 \cdot NH \cdot OC \cdot C$——$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-äthylester-(2)-anilid-(4) mit alkoh. Kalilauge (KNORR, *A.* **236**, 328). — Nadeln. Zersetzt sich bei 198°. — Geht beim Schmelzen sowie beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-anilid über. — Gibt die Fichtenspan-Reaktion.

3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-äthylester-(4)-anilid-(2) $C_{16}H_{18}O_3N_2$ =
$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C$——$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion einer Lösung äquimolekularer Mengen α-Isonitroso-acetessigsäure-anilid und Acetessigsäure-äthylester in Essigsäure mit Zinkstaub (KNORR, *A.* **236**, 330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.4-Dimethyl-pyrrol.

3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-äthylester-(2)-anilid-(4) $C_{16}H_{18}O_3N_2$ =
$C_6H_5 \cdot NH \cdot OC \cdot C$——$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion einer Lösung äquimolekularer Mengen Isonitrosoacetessigester und Acetessigsäure-anilid in Eisessig mit Zinkstaub, zuletzt unter Erwärmen (KNORR, *A.* **236**, 327). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 216°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-anilid-(4). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erhält man 2.4-Dimethyl-pyrrol.

3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-dianilid $C_{20}H_{19}O_2N_3$ =
$C_6H_5 \cdot NH \cdot OC \cdot C$——$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion äquimolekularer Mengen von α-Isonitroso-acetessigsäure-anilid und Acetessigsäure-anilid mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung (KNORR, *A.* **236**, 331). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 255°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.4-Dimethyl-pyrrol.

3. ***2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)*** $C_8H_9O_4N$ =
$HO_2C \cdot C$——$C \cdot CO_2H$
$CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Monoäthylester (s. u.) beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (KNORR, *B.* **18**, 1561). — Nadeln (aus Alkohol). F: 250—251° (Zers.) (K.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: ANGELI, *G.* **22** II, 16. — Geht beim Schmelzen sowie beim Behandeln mit starken Säuren in 2.5-Dimethyl-pyrrol über (K.). Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung: K. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine tiefrote Färbung (K.). — $Cu(C_8H_8O_4N)_2 + 3H_2O$. Grüne Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen (K.). — $Ba(C_8H_8O_4N)_2$ (bei 110°). Nadeln (K.). — Weitere Salze: K.

2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-monoäthylester $C_{10}H_{13}O_4N$ = $HNC_4(CH_3)_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 227° (Zers.) (KNORR, *B.* **18**, 1562). Leicht löslich in Natronlauge und Soda-Lösung; wird aus diesen Lösungen schon durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester. — Salze: K.

2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{12}H_{17}O_4N$ = $HNC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäure-diäthylester beim Behandeln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak oder mit Ammoniak in Eisessig (KNORR, *B.* **18**, 302, 1559). Aus Diacetbernsteinsäure-diäthylester-monoimid beim Aufbewahren an der Luft oder im Vakuum, schneller beim Erwärmen für sich oder mit Eisessig, Alkohol oder verd.

Mineralsäuren (KNORR, RABE, *B.* **33**, 3803). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Bis-[α-benzoyloxy-äthyliden]-bernsteinsäurediäthylester (PAAL, HÄRTEL, *B.* **30**, 1995). Durch Behandeln von 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung unter Kühlung (BÜLOW, KLEMANN, *B.* **40**, 4753). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 99° (KN., *B.* **18**, 1560; P., H.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Essigsäure, fast unlöslich in Wasser, in verd. Säuren und in Alkalilauge (KN., *B.* **18**, 1560). — Gibt beim Verseifen mit siedender alkoholischer Kalilauge 2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) und ihren Monoäthylester (S. 133) (KN., *B.* **18**, 306, 1561). — Salze: KN., *B.* **18**, 1560, 1561. — $KC_{12}H_{16}O_4N$. Nadeln. Zersetzt sich bei 260°. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_{12}H_{17}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 160°.

1.2.5-Trimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_9H_{11}O_4N = CH_3 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (KNORR, *B.* **18**, 306, 307; *A.* **236**, 303). — Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol und Eisessig (K., *B.* **18**, 306). — Zersetzt sich bei 258—260° unter Bildung von 1.2.5-Trimethyl-pyrrol (K., *A.* **236**, 304). — Salze: K., *A.* **236**, 304. — $BaC_9H_9O_4N$. Krystalle. — $Co(C_9H_{10}O_4N)_2$.

Diäthylester $C_{13}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäureester und Methylamin in wäßriger oder heißer essigsaurer Lösung (KNORR, *B.* **18**, 303; *A.* **236**, 303). — Krystalle (aus Essigsäure oder Äther + Ligroin). F: 72°.

1-α-Camphyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{18}H_{25}O_4N$ =

$$\begin{matrix} HC\text{——}CH_2 \\ \| \\ CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \!\!> CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$$

B. Der Diäthylester entsteht beim Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit α-Camphylamin in Eisessig; man verseift ihn durch siedende wäßrig-alkoholische Kalilauge (BÜLOW, *B.* **38**, 190). — Krystalle. F: 204° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Soda-Lösung, scheidet sich auf Zusatz von Mineralsäuren oder Essigsäure aus dieser Lösung wieder aus. Verhält sich bei der Titration mit Kalilauge in alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Geht beim Schmelzen in 1-α-Camphyl-2.5-dimethyl-pyrrol über. — $NH_4C_{18}H_{24}O_4N$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

Diäthylester $C_{22}H_{33}O_4N$ =

$$\begin{matrix} HC\text{——}CH_2 \\ \| \\ CH_3 \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \!\!> CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$$

B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Alkohol, Aceton oder Eisessig). F: 78° (BÜLOW, *B.* **38**, 190). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{14}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Diacetbernsteinsäureester mit Anilin in Essigsäure und Verseifen des erhaltenen Diäthylesters mit siedender alkoholischer Kalilauge (KNORR, *B.* **18**, 303, 307). — Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol und Eisessig (K., *B.* **18**, 306). — Zerfällt bei ca. 224° in Kohlendioxyd und 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol (K., *B.* **18**, 307; *A.* **236**, 305). — $Ca(C_{14}H_{12}O_4N)_2$. Prismen (K., *A.* **236**, 305). — $CaC_{14}H_{11}O_4N$. Krystalle (K., *A.* **236**, 305).

Diäthylester $C_{18}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 37—38° (KNORR, *B.* **18**, 303). Kp_{50}: 280°.

1-o-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{15}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kondensation von Diacetbernsteinsäureester mit o-Toluidin in siedender Essigsäure und Verseifung des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge (BÜLOW, LIST, *B.* **35**, 687). Beim Behandeln von diazotiertem 1-[4-Amino-2-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Natriumstannit in Natronlauge unterhalb 5° und Verseifen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge (B., L.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 203—204° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Ligroin. — $AgC_{15}H_{14}O_4N$. Pulver. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Unzersetzt löslich in Ammoniak und Kaliumcyanid-Lösung.

1-m-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{15}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kondensation von Diacetbernsteinsäureester mit m-Toluidin in siedender Essigsäure und Verseifung des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge (BÜLOW, LIST, *B.* **35**, 687). — F: 222—223° (Zers.). Leicht löslich in Soda-Lösung. — Liefert beim Erhitzen 1-m-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol. — $AgC_{15}H_{14}O_4N$. Ist fast farblos und ziemlich lichtbeständig. Löslich in Ammoniak und Kaliumcyanid-Lösung.

1-p-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{15}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Verseifen mit siedender alkoholischer Kalilauge (KNORR, *B.* **18**, 307). Aus diazotierter 1-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) durch Verkochen mit Alkohol oder durch Überführen in die Hydrazino-Verbindung und nachfolgendes Kochen mit Kupfersulfat- oder Eisenchlorid-Lösung (BÜLOW, LIST, *B.* **35**, 191). — Krystalle (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). Zerfällt bei ca. 250°, ohne zu schmelzen, in Kohlendioxyd und 1-p-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol (K.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig (K.). — $K_2C_{15}H_{13}O_4N$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Alkohol (K.). — $AgC_{15}H_{14}O_4N$. Krystalle (K.).

Diäthylester $C_{19}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäureester und p-Toluidin in essigsaurer Lösung (KNORR, *B.* **18**, 304). — Krystalle (aus Äther). F: 67°.

1-α-Naphthyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{18}H_{15}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Kondensation von Diacetbernsteinsäureester mit α-Naphthylamin in essigsaurer Lösung; man verseift ihn mit alkoh. Kalilauge (KNORR, *A.* **236**, 307). — Nadeln. Zersetzt sich bei 244° unter Bildung von 1-α-Naphthyl-2.5-dimethyl-pyrrol. — $K_2C_{18}H_{13}O_4N$. Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol. — $AgC_{18}H_{14}O_4N$. Krystallinisch. — $BaC_{18}H_{13}O_4N$. Krystalle.

Diäthylester $C_{22}H_{23}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 91—92° (KNORR, *A.* **236**, 307).

1-β-Naphthyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{18}H_{15}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Diacetbernsteinsäureester und β-Naphthylamin in essigsaurer Lösung; man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (KNORR, *B.* **18**, 304). Spaltet von 260° an Kohlendioxyd ab unter Bildung von 1-β-Naphthyl-2.5-dimethyl-pyrrol (K., *B.* **18**, 308; *A.* **236**, 306). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (K., *B.* **18**, 308). — $Ba(C_{18}H_{14}O_4N)_2$. Krystalle (K., *A.* **236**, 306). — $BaC_{18}H_{13}O_4N$. Krystallpulver (K., *A.* **236**, 306).

Diäthylester $C_{22}H_{23}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (KNORR, *B.* **18**, 304). — Verharzt beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr.

1-[β-Oxy-äthyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{14}H_{21}O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäureester und β-Oxy-äthylamin (KNORR, RABE, D. R. P. 116335; *C.* **1901** I, 71; *Frdl.* **6**, 1214). — F: 45°. — Die beim Verseifen erhältliche Dicarbonsäure geht bei der trocknen Destillation in 1-[β-Oxy-äthyl]-2.5-dimethyl-pyrrol über.

1-[4-Äthoxy-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{20}H_{25}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Diacetbernsteinsäureester und p-Phenetidin im Kohlensäurestrom auf 125—130° (ROSSI, *G.* **36** II, 868). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Benzol). F: 155—156°. Löslich in Alkohol, heißem Äther, Benzol, Aceton, Eisessig und Essigester. Unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung. — Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol p-Phenetidin 1-[4-Äthoxy-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-[4-äthoxy-anil] (Syst. No. 3590). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine intensiv blaue Färbung.

1-[4-Acetyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{20}H_{23}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit 4-Amino-acetophenon in Essigsäure (BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* **36**, 394). — Nadeln (aus Eisessig oder wäßr. Aceton). F: 114°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Essigester, sehr schwer löslich in heißem Wasser und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Oxalsäurediäthylester und Natrium 4-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-benzoylbrenztraubensäure-äthylester (S. 136).

2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-essigsäure-(1) $C_{10}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit Glycin in Essigsäure; man verseift ihn mit siedender alkoholischer Kalilauge (KNORR, *A.* **236**, 314). — Krystallpulver. Spaltet beim Erhitzen auf 214° Kohlendioxyd ab. — $K_3C_{10}H_8O_6N$. Krystallpulver. — $Ag_3C_{10}H_8O_6N$. Mikrokrystalliner Niederschlag.

2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester-essigsäure-(1) $C_{14}H_{19}O_6N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln (aus Alkohol + Essigsäure). F: 169° (KNORR, *A.* **236**, 315). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalilauge, unlöslich in verd. Mineralsäuren. — $Pb(C_{14}H_{18}O_6N)_2$. Prismen.

1-[2.2'-Dicarboxy-diphenylyl-(4)]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4), 4-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarboxy-pyrryl-(1)]-diphensäure $C_{22}H_{17}O_8N$, Formel I. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit 0,5%iger Kalilauge (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3006). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 100° unter Abspaltung von Kohlendioxyd.



1-[2.2'-Dicarboxy-diphenylyl-(4)]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, 4-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-diphensäure $C_{26}H_{25}O_8N$, Formel II. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-diphensäure mit Diacetbernsteinsäureester und Natriumacetat in Alkohol (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3006). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 229—230°.

4-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-benzoylbrenztraubensäure-äthylester $C_{24}H_{27}O_8N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von 1-[4-Acetyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natrium (BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* **36**, 395). — Gelbliche Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 123°; schwer löslich in Ligroin und heißem Wasser, leicht in anderen Lösungsmitteln (B., N., *B.* **36**, 395). Löslich in kalter verdünnter Natronlauge; wird aus dieser Lösung bei sofortigem Einleiten von Kohlendioxyd unverändert abgeschieden (B., N., *B.* **36**, 395). — Liefert beim Kochen mit 30%iger Natronlauge 1-[4-Acetyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (B., N., *B.* **36**, 395). Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol 5-{4-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-phenyl}-isoxazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 4385) (B., N., *B.* **36**, **396**, 2695). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat erhält man α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-γ-{4-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-phenyl}-buttersäureäthylester (s. u.) (B., N., *B.* **36**, 396). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung (B., N., *B.* **36**, 395). — Bildet ein graugrünes, in Chloroform lösliches Kupfersalz (B., N., *B.* **36**, 395).

Monosemicarbazon $C_{25}H_{30}O_8N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_3H_2O(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* **36**, 397). — Krystalle (aus verd. Essigsäure oder aus Äther). F: 134°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Ligroin und Wasser.

α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-γ-{4-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-phenyl}-buttersäure-äthylester (β-Benzolazo-4-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-benzoylbrenztraubensäure-äthylester) $C_{30}H_{31}O_8N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-benzoylbrenztraubensäure-äthylester und Benzoldiazoniumchlorid-Lösung in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* **36**, 396). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in anderen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Oxydationsmitteln in schmutziges Braun übergeht.

1.1'-p-Phenylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester] $C_{30}H_{36}O_8N_2 = C_6H_4[NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Kochen von p-Phenylendiamin und Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lösung (BÜLOW, *B.* **33**, 2367). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 172—173°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Essigsäure und Essigester, löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin. Leicht löslich in konz. Salzsäure; scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

1-[5-Acetamino-2-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{21}H_{26}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit 2-Amino-4-acetamino-toluol in Essigsäure (BÜLOW, *B.* **33**, 2369). — F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, Benzol und

Chloroform, löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Ligroin. Leicht löslich in konz. Salzsäure; wird aus der Lösung durch Wasser ausgefällt.

1-[4-Amino-2-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{19}H_{24}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation äquimolekularer Mengen p-Toluylendiamin und Diacetbernsteinsäureester in verd. Alkohol, anfangs bei 40—50°, später in der Kälte (BÜLOW, LIST, *B.* 35, 684). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln sowie in heißer 20°/₀iger Salzsäure. — Liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung eine Diazoniumverbindung, die beim Behandeln mit Natriumstannit und Natronlauge unterhalb 5° und Verseifen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge in 1-o-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) übergeht und mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) unter Bildung eines roten Farbstoffes kuppelt.

1.1'-p-Toluylen-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)] $C_{23}H_{22}O_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3[NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2]_2$. *B.* Der Tetraäthylester (s. u.) entsteht beim Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit p-Toluylendiamin-hydrochlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat; man verseift ihn durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (BÜLOW, LIST, *B.* 35, 683). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei ca. 275° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Verhält sich bei der Titration mit 0,1 n-Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure. — $Ag_2C_{23}H_{20}O_8N_2$. Pulver. Löst sich in Ammoniak und Kaliumcyanid-Lösung. Wird durch Natronlauge zersetzt. Ist am Licht ziemlich beständig.

Tetraäthylester $C_{31}H_{38}O_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3[NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 134° (B., L., *B.* 35, 683). — Gibt die Fichtenspan-Reaktion.

1-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{15}H_{16}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, *B.* 33, 2365. — *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit siedender alkoholischer Kalilauge (KNORR, *A.* 236, 311). — Gelbe Blättchen mit 2 H_2O (aus Essigsäure). Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilauge und Mineralsäuren (K.). — Die wasserfreie Säure geht bei 203° in 1-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol über (K.).

1.1'-[asymm.-m-Toluylen]-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)] $C_{23}H_{22}O_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3[NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Diamino-toluol mit überschüssigem Diacetbernsteinsäureester in Eisessig im Rohr auf 150—160° und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (KNORR, *A.* 236, 313). — Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 247—248° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren. — $K_4C_{23}H_{18}O_8N_2$. Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol.

1-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{19}H_{24}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen äquimolekularer Mengen Diacetbernsteinsäureester und 2.4-Diamino-toluol in Eisessig (KNORR, *A.* 236, 311). — Prismen (aus Alkohol). F: 134°. Reagiert stark alkalisch.

1-[3-Acetamino-4-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{21}H_{26}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit 4-Amino-2-acetamino-toluol in Essigsäure (BÜLOW, *B.* 33, 2368). Durch Kochen von 1-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Eisessig und wenig Acetanhydrid (B.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester, löslich in Schwefelkohlenstoff, schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin. Leicht löslich in konz. Salzsäure; scheidet sich aus der Lösung beim Verdünnen wieder ab.

1-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{15}H_{16}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid in Alkohol + Essigsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (BÜLOW, LIST, *B.* 35, 190). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205° (Zers.). Schwer löslich in Äther, Benzol, Nitrobenzol und anderen Lösungsmitteln. — Gibt beim Diazotieren und Kuppeln des Diazoniumsalzes mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in alkal. Lösung einen ziegelroten Farbstoff, der sich in Wasser mit bläulichroter Farbe löst; das Diazoniumsalz läßt sich durch Verkochen mit Alkohol oder durch Reduktion und Kochen der erhaltenen Hydrazino-Verbindung mit Kupfersulfat- oder Eisenchlorid-Lösung in 1-p-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) überführen. — $AgC_{15}H_{15}O_4N_2$. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in Ammoniak.

1.1'-[asymm.-o-Toluylen]-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)] $C_{23}H_{22}O_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3[NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2]_2$. *B.* Durch Kochen von 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid mit 2 Mol Diacetbernsteinsäureester und Natriumacetat in Alkohol + Eisessig, zuletzt unter Zusatz von Wasser; man verseift das Reaktionsprodukt mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (BÜLOW, LIST, *B.* **35**, 188). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 272° (Zers.). Unlöslich oder schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Titration mit 0,1n-Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein: B., L. — $Ag_2C_{23}H_{20}O_8N_2$. Niederschlag. Ist am Licht ziemlich beständig. Löslich in wäßr. Ammoniak. Wird von Natronlauge zersetzt.

1.1'-[2.2'-Dicarboxy-diphenylen-(4.4')]-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)], 4.4'-Bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarboxy-pyrryl-(1)]-diphensäure $C_{30}H_{24}O_{12}N_2$, Formel I. *B.* Durch Verseifen des Tetraäthylesters (s. u.) mit siedender 4%iger Kalilauge (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3008). — Krystalle mit $2H_2O$. Färbt sich beim Trocknen schwach rosa. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung harziger Produkte.

I. $(HO_2C)_2(CH_3)_2C_4N \cdot C_6H_3(CO_2H) - C_6H_3(CO_2H) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$ (die beiden CO_2H bzw. HO_2C an den Benzolringen)

1.1'-[2.2'-Dicarboxy-diphenylen-(4.4')]-bis-[2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], 4.4'-Bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-diphensäure $C_{38}H_{40}O_{12}N_2$, Formel II. *B.* Durch Kochen von 4.4'-Diamino-diphensäure-hydrochlorid mit Diacetbernsteinsäureester und Natriumacetat in Alkohol (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3007). — Blättchen. F: 285—286° (Zers.).

II. $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2(CH_3)_2C_4N \cdot C_6H_3(CO_2H) - C_6H_3(CO_2H) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$

4'-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-4-[2.5-dimethyl-4-carbäthoxy-3-chlorformyl-pyrryl-(1)]-diphensäure-dichlorid $C_{36}H_{33}O_9N_2Cl_3$, Formel III. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung beim Erwärmen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3009). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 179—181° (Zers.). Sehr leicht löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln außer Äther und Ligroin. — Ist gegen Wasser und Alkohol ziemlich beständig und reagiert auch mit Alkalicarbonat-Lösung in der Kälte nur langsam. Wird bei längerem Erhitzen mit Alkalilauge verseift.

III. $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2(CH_3)_2C_4N \cdot C_6H_3(COCl) - C_6H_3(COCl) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot COCl$

4'-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-4-[2.5-dimethyl-4-carbäthoxy-3-aminoformyl-pyrryl-(1)]-diphensäure-diamid $C_{36}H_{39}O_9N_5$, Formel IV. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3010). — Schmilzt unter Zersetzung zwischen 120° und 130°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther. — Die wäßr. Lösung schmeckt stark bitter.

IV. $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2(CH_3)_2C_4N \cdot C_6H_3(CO \cdot NH_2) - C_6H_3(CO \cdot NH_2) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$

4'-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-4-[2.5-dimethyl-4-carbäthoxy-3-anilinoformyl-pyrryl-(1)]-diphensäure-dianilid $C_{54}H_{51}O_9N_5$, Formel V. *B.* Aus dem Trichlorid (s. o.) durch Kochen mit Anilin in absol. Alkohol (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3010). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

V. $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2(CH_3)_2C_4N \cdot C_6H_3(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) - C_6H_3(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

Verbindung $C_{57}H_{51}O_{15}N_5$, Formel VI. *B.* Aus dem Trichlorid (s. o.) durch Kochen mit 4-Amino-benzoesäure in absol. Alkohol (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **40**, 3010). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich zwischen 160° und 170°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser. Löst sich in Alkalilauge langsam.

VI. $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2(CH_3)_2C_4N \cdot C_6H_3(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) - C_6H_3(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$

1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-monoäthylester $C_{10}H_{13}O_5N$ = HO·$NC_4(CH_3)_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (Knorr, *A.* **236**, 299). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 185° unter Bildung von 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester.

1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{12}H_{17}O_5N$ = HO·$NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Essigsäure (Knorr, *A.* **236**, 297). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 98—100°. Unlöslich in Säuren, leicht löslich in verd. Alkalien. — Liefert beim Behandeln mit wäßr. Alkalilauge in der Kälte oder unter gelindem Erwärmen sowie beim Kochen mit alkoh. Kalilauge den Monoäthylester (s. o.), beim Kochen mit wäßr. Natronlauge 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3). — Gibt die Fichtenspan-Reaktion. — $KC_{12}H_{16}O_5N$. Niederschlag.

1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_8H_{10}O_4N_2$ = $H_2N\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Schmelzen von 1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Kaliumhydroxyd bei 175° und Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze (Bülow, *B.* **38**, 2371). Durch Kochen von 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit $10^0/_0$iger Kalilauge (B., *B.* **35**, 4316; **38**, 2371). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210° (Zers.) (B., *B.* **38**, 2371). Löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin; löslich in verd. Laugen (B., *B.* **38**, 2371). — Geht bei der Destillation in 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol über (B., *B.* **35**, 4316).

1-Methylamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_9H_{12}O_4N_2$ = $CH_3\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Schmelzen von 1-[Methyl-aminoformyl-amino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Kaliumhydroxyd bei 170° und Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze (Bülow, *B.* **38**, 2373). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, siedendem Wasser und Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. Leicht löslich in verd. Laugen. — Verhalten beim Erhitzen: B.

1-Anilino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{14}H_{14}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. Knorr, *A.* **236**, 295, 296 Anm. — *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (S. 140) mit siedender alkoholischer Kalilauge (K., *B.* **18**, 308, 1568). — Nadeln. — Spaltet oberhalb 220° Kohlendioxyd ab und geht in 1-Anilino-2.5-dimethyl-pyrrol über (K., *B.* **18**, 1568).

1-Methylanilino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{15}H_{16}O_4N_2$ = $(C_6H_5)(CH_3)N\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit der äquimolekularen Menge N-Methyl-N-phenyl-hydrazin in Eisessig und Kochen des erhaltenen Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (Knorr, *A.* **236**, 309). — Nadeln. Zersetzt sich bei 231° unter Bildung von 1-Methylanilino-2.5-dimethyl-pyrrol. — $AgC_{15}H_{15}O_4N_2$. Niederschlag.

1-Benzamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{15}H_{14}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (S. 141) durch mehrtägige Einw. von alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur oder durch Erhitzen mit $30^0/_0$iger Natronlauge im Rohr auf 100°; am besten durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser (Bülow, *B.* **35**, 4319). — Krystalle (aus Alkohol). F: 231—232° (Zers.). — Geht oberhalb des Schmelzpunkts oder beim Erhitzen mit Glycerin in 1-Benzamino-2.5-dimethyl-pyrrol über. — $KC_{15}H_{13}O_5N_2 + {}^1/_2 H_2O$. Niederschlag.

1-Phenacetamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{16}H_{16}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch ca. 12-stdg. Kochen des Diäthylesters (S. 141) mit $10^0/_0$iger Kalilauge (Bülow, *B.* **35**, 4320). — Krystalle (aus Alkohol). F: 216—217° (Zers.). Leicht löslich in verd. Ammoniak.

1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4), [2.5-Dimethyl-3.4-dicarboxy-pyrryl-(1)]-harnstoff $C_9H_{11}O_5N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (S. 142) durch Kochen mit $15^0/_0$iger Kalilauge (Bülow, *B.* **38**, 2370). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241°. Schwer löslich in siedendem Wasser und heißer Essigsäure, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Sehr leicht löslich in verd. Laugen und Soda-Lösung.

1-[Methyl-aminoformyl-amino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4), N-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarboxy-pyrryl-(1)]-N-methyl-harnstoff $C_{10}H_{13}O_5N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (S. 143) mit siedender $10^0/_0$iger Kalilauge (Bülow, *B.* **38**, 2372). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 263° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Ligroin. Leicht löslich in Ammoniak, verd. Alkalilauge und konz. Schwefelsäure.

2.5.2'.5'-Tetramethyl-dipyrryl-(1.1')-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4') $C_{16}H_{16}O_8N_2$ = $(HO_2C)_2(CH_3)_2C_4N\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Tetraäthylesters (S. 143) mit siedender wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge; Reinigung über das Bariumsalz (Bülow, Sautermeister, *B.* 37, 2700). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Gibt das Krystallwasser zum Teil schon beim Aufbewahren an der Luft oder im Exsiccator, vollständig beim Erhitzen auf 80—92° ab, beim Erhitzen auf 100—120° tritt außerdem geringe Abspaltung von Kohlendioxyd ein. F: oberhalb 290° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin, schwer löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. Löst sich in Soda-Lösung oder Alkalidicarbonat-Lösung. Verhalten bei der Titration mit 0,1n-Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein: B., S.

N.N'-Phenylhydrazonomalonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarboxy-pyrryl-(1)-amid]-phenylhydrazon $C_{25}H_{24}O_{10}N_6$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2]_2$. *B.* Beim Kochen des Tetraäthylesters (S. 144) mit 10%iger Natronlauge (Bülow, *B.* 42, 3317). — Krystalle (aus Alkohol). F: 209° (Zers.). Löslich in Chloroform, Eisessig, Methanol, Alkohol und Aceton, ziemlich schwer löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Ligroin.

1-Formamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-monoäthylester $C_{11}H_{14}O_5N_2$ = $OHC\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von 10%iger Kalilauge auf den Diäthylester (S. 141) bei Zimmertemperatur (Bülow, Klemann, *B.* 40, 4757). — Krystalle (aus Benzol + wenig Alkohol). Zersetzt sich bei 150°. Löslich in verd. Ammoniak und Natriumdicarbonat-Lösung.

1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{12}H_{18}O_4N_2$ = $H_2N\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäureester und Hydrazinhydrat in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur oder besser in siedender essigsaurer Lösung (Bülow, *B.* 35, 4312, 4314). Beim Erhitzen von Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-phenylhydrazon mit Hydrazinhydrat und Alkohol im Rohr auf 160° (B., *B.* 42, 3319). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Chloroform + Ligroin). F: 102—103° (B., *B.* 35, 4314). Destilliert unter 18 mm Druck unzersetzt (B., *B.* 35, 4314). Unlöslich in kalter Natronlauge, unzersetzt löslich in konz. Salzsäure (B., *B.* 35, 4315). — Ist gegen kalte alkoholische Kalilauge beständig (B., *B.* 35, 4315), wird durch siedende 10%ige Kalilauge zu 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) verseift (B., *B.* 35, 4316; 38, 2371). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung unter Kühlung 2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (B., Klemann, *B.* 40, 4753; vgl. a. B., *B.* 35, 4317). Gibt mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung 1-Benzamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und 1-Dibenzoylamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (B., *B.* 35, 4315). Reagiert mit Phenylsenföl in siedendem absolutem Alkohol unter Bildung von 1-[ω-Phenyl-thioureido]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (S. 143) (B., Sautermeister, *B.* 39, 649). Gibt beim Kochen mit Diacetbernsteinsäureester in Eisessig, zuletzt unter Zusatz von Wasser 2.5.2'.5'-Tetramethyl-dipyrryl-(1.1')-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4')-tetraäthylester (B., S., *B.* 37, 2699). Setzt sich mit 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester (Bd. XVIII, S. 406) in siedendem absolutem Alkohol + Eisessig zu 1-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester um (B., Filchner, *B.* 41, 3283).

1-Anilino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{18}H_{22}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. Knorr, *A.* 236, 295, 296 Anm. — *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lösung (K., *B.* 18, 304). — Prismen (aus Ligroin). F: 127° (K., *B.* 18, 305).

1-Isopropylidenamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{15}H_{22}O_4N_2$ = $(CH_3)_2C{:}N\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Aceton im Rohr auf 100° (Bülow, Klemann, *B.* 40, 4755). — Bläulich fluorescierendes Öl. Kp_{60}: 247—253°.

1-Benzalamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{19}H_{22}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und Benzaldehyd in siedendem absolutem Alkohol (Bülow, Klemann, *B.* 40, 4754). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 49°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Spaltet beim Kochen mit Essigsäure Benzaldehyd ab.

1-[α-Methyl-benzalamino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{20}H_{24}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot C(CH_3){:}N\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und überschüssigem Acetophenon in siedendem absolutem

Alkohol (BÜLOW, KLEMANN, *B.* 40, 4756). — Tafeln (aus Ligroin). F: 111—112°. Leicht löslich in Aceton, Äther und Benzol, schwerer in absol. Alkohol, schwer in Ligroin.

1-[4-Oxy-benzalamino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{19}H_{22}O_4N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und 4-Oxy-benzaldehyd in siedendem absolutem Alkohol (BÜLOW, KLEMANN, *B.* 40, 4754). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser.

1-Formamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{13}H_{18}O_5N_2$ = $OHC\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbad unter Ausschluß von Feuchtigkeit (BÜLOW, KLEMANN, *B.* 40, 4756). Aus Ameisensäurehydrazid und Diacetbernsteinsäurediäthylester in siedendem absolutem Alkohol (B., K.). — Nadeln (aus Benzol). F: 139°. Löslich in verdünnter kalter Natronlauge, daraus durch Kohlendioxyd fällbar. — Wird bei längerer Einw. von kalter 10%iger Kalilauge zum Monoäthylester (S. 140) verseift.

1-Benzamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{19}H_{22}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäureester und Benzoylhydrazin in siedender alkoholischer Lösung (BÜLOW, *B.* 35, 4317). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (B., *B.* 35, 4315), 1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (B., *B.* 38, 2374) oder auf 1-[ω-Phenyl-thioureido]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester in alkal. Lösung (B., SAUTERMEISTER, *B.* 39, 650). Durch Verseifen von 1-Dibenzoylamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit alkoh. Alkalilauge (B., *B.* 35, 4315). —Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 123,5—124°; ist bei 20 mm Druck unzersetzt destillierbar (B., *B.* 35, 4315). Löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin; schwer löslich in kalter Soda-Lösung, leichter in kalter verdünnter Natronlauge; fällt auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure aus den alkal. Lösungen wieder aus (B., *B.* 35, 4317). — Wird bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Kalilauge, schneller beim Erhitzen mit 30%iger Natronlauge im Rohr auf 100° sowie beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser zu 1-Benzamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) verseift; beim Erhitzen mit 15%iger Salzsäure im Rohr auf 135° bis 140° entstehen Benzoesäure, Benzoesäureäthylester und andere Produkte (B., *B.* 35, 4318).

1-Dibenzoylamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{26}H_{26}O_6N_2$ = $(C_6H_5\cdot CO)_2N\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Benzamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BÜLOW, *B.* 35, 4317). Beim Behandeln von 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (B., *B.* 35, 4315) sowie von 1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (B., *B.* 38, 2374) mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung. — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 132—133°; unlöslich in Alkalilauge (B., *B.* 35, 4315). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Alkalilauge 1-Benzamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (B., *B.* 35, 4315).

1-Phenacetamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{20}H_{24}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von Diacetbernsteinsäureester mit Phenacetylhydrazin in siedendem Alkohol (BÜLOW, *B.* 35, 4320). Aus 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und Phenylessigsäurechlorid (B., *B.* 35, 4316). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146—147°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in siedendem Wasser. Löslich in konz. Mineralsäuren und in verd. Alkalilaugen. Fällt aus der frisch bereiteten alkal. Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd unverändert wieder aus. — Liefert bei ca. 12-stündigem Kochen mit 10%iger Kalilauge 1-Phenacetamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4), bei mehrtägigem Kochen und nachfolgendem Destillieren 1-Phenacetamino-2.5-dimethyl-pyrrol.

1-[Methyl-phenacetyl-amino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{21}H_{26}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Methylieren der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat in kalter 5%iger Kalilauge (BÜLOW, KLEMANN, *B.* 40, 4758). — Prismen oder Tafeln (aus Ligroin). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwerer in Äther, schwer in Ligroin. Unlöslich in verd. Alkalilaugen.

[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-oxamidsäure-[β-phenyl-hydrazid] $C_{20}H_{24}O_6N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetbernsteinsäureester und Oxalsäure-hydrazid-phenylhydrazid in konz. Essigsäure (BÜLOW, *B.* 37, 2427). — Krystalle (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 194—195°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform. Sehr leicht löslich in verd.

Kalilauge, leicht in konz. Salzsäure; wird aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd oder Essigsäure, aus der salzsauren Lösung beim Verdünnen unverändert ausgefällt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid- oder Kaliumdichromat-Lösung eine fuchsinrote Färbung.

N.N'-Oxalyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-oxamid $C_{26}H_{34}O_{10}N_4$ = $[-CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Kochen von Oxalsäuredihydrazid mit Diacetbernsteinsäure-diäthylester in Essigsäure (BÜLOW, *B.* **38**, 3916). — Krystalle. F: 291—293°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Eisessig, ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol. Leicht löslich in stark verdünnter Alkalilauge und verd. Ammoniak; fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd aus diesen Lösungen unverändert aus. Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure. — Beim Verseifen und folgenden Erhitzen der nicht näher beschriebenen freien Säure erhält man N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-pyrryl-(1)]-oxamid.

N.N'-Malonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Malonsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid] $C_{27}H_{36}O_{10}N_4$ = $CH_2[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Kochen von Malonsäure-dihydrazid mit Diacetbernsteinsäureester in Essigsäure (BÜLOW, WEIDLICH, *B.* **39**, 3373). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 122° (B., W.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Äther, Ligroin und Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen; wird durch Kohlendioxyd aus der alkal. Lösung unverändert ausgefällt (B., W.). — Geht bei der Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung unterhalb 8° in Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-oxim über (B., *B.* **42**, 3314). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat in der Kälte Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-phenylhydrazon (B.).

N.N'-Succinyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-succinamid $C_{28}H_{38}O_{10}N_4$ = $[-CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäureester und Bernsteinsäure-dihydrazid in siedender Essigsäure (BÜLOW, WEIDLICH, *B.* **39**, 3376). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Wasser, Äther und Ligroin.

N.N'-Isosuccinyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], N.N'-Bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-isosuccinamid $C_{28}H_{38}O_{10}N_4$ = $CH_3\cdot CH[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit Isobernsteinsäure-dihydrazid in Essigsäure (BÜLOW, WEIDLICH, *B.* **39**, 3375). — F: 139—140°.

1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, [2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-harnstoff $C_{13}H_{19}O_5N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Essigsäure (BÜLOW, *B.* **38**, 2369). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 202° bis 203°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig in der Wärme, schwerer in siedendem Wasser, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. Löslich in stark verdünnter Natronlauge; wird durch Kohlendioxyd aus der alkal. Lösung unverändert wieder ausgefällt. Löslich in konz. Salzsäure; scheidet sich beim Verdünnen der Lösung wieder ab. — Wird durch siedende 15%ige Kalilauge zu 1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) verseift. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 175° und Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze entsteht 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4). Gibt beim Schütteln mit Dimethylsulfat in 1n-Kalilauge 1-[Methyl-aminoformyl-amino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in 1n-Kalilauge erhält man 1-Benzamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und 1-Dibenzoylamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester.

1-[ω-Methyl-thioureido]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, N'-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-N-methyl-thioharnstoff $C_{14}H_{21}O_4N_3S$ = $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und Methylsenföl in siedendem absolutem Alkohol (BÜLOW, KLEMANN, *B.* **40**, 4758). — Krystalle (aus Benzol + absol. Alkohol). F: 193—194°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Methanol und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

1-[ω-Allyl-thioureido]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, N'-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-N-allyl-thioharnstoff $C_{16}H_{23}O_4N_3S$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und Allylsenföl in siedendem absolutem Alkohol (BÜLOW, KLEMANN, *B.* **40**, 4759). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge; wird aus der Lösung durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden.

1-[ω-Phenyl-thioureido]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, N'-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-N-phenyl-thioharnstoff $C_{19}H_{23}O_4N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit 4-Phenyl-thiosemicarbazid in Alkohol oder von 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Phenylsenföl in absol. Alkohol (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **39**, 649). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Pyridin und Benzol, schwer in Aceton, unlöslich in Wasser, Chloroform und Ligroin. Leicht löslich in Ammoniak und verd. Alkalilaugen, unlöslich in Mineralsäuren. Wird aus alkal. Lösung durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt. — Gibt beim Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Kalilauge 1-[Methyl-anilinothioformyl-amino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und geringe Mengen eines bei 214—215° schmelzenden Produkts. Bei der Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung erhält man 1-Benzamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und andere Produkte.

1-[ω-(α-Naphthyl)-thioureido]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, N'-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-N-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{23}H_{25}O_4N_3S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und α-Naphthylsenföl in siedendem absolutem Alkohol (BÜLOW, KLEMANN, *B.* **40**, 4760). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 183° (Gelbfärbung). Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Eisessig, schwerer in Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

1-[Methyl-aminoformyl-amino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, N-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-N-methyl-harnstoff $C_{14}H_{21}O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von 1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Dimethylsulfat in 1n-Kalilauge unter Kühlung (BÜLOW, *B.* **38**, 2372). — Blättchen (aus Wasser). F: 151°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, siedendem Alkohol, heißem Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin, schwer löslich in Äther und Ligroin. Unlöslich in kalten verdünnten Alkalilaugen und in Ammoniak. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge 1-[Methyl-aminoformyl-amino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4), beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Ansäuern der erhaltenen Schmelze mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure 1-Methylamino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4).

1-[Methyl-anilinothioformyl-amino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, N-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-N-methyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{20}H_{25}O_4N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1-[ω-Phenyl-thioureido]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Dimethylsulfat in verd. Kalilauge unter Kühlung (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **39**, 650). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Aceton und Pyridin, unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin.

2.5.2'.5'-Tetramethyl-dipyrryl-(1.1')-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4')-tetraäthylester $C_{24}H_{32}O_8N_2 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2(CH_3)_2C_4N\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester in Eisessig, zuletzt unter Zusatz von Wasser (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 2699). Aus 2 Mol Diacetbernsteinsäureester und 1 Mol Hydrazinhydrat in siedendem Eisessig (B., S.). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 126—127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin, sehr schwer in siedendem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Mesoxalsäure-methylester-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-p-tolylhydrazon $C_{23}H_{28}O_7N_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit dem p-Tolylhydrazon des Mesoxalsäure-methylester-hydrazids in starker Essigsäure (BÜLOW, WEIDLICH, *B.* **40**, 4329). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161—162°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr schwer in Ligroin und Wasser.

N.N'-Oximinomalonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-oxim $C_{27}H_{35}O_{11}N_5 = HO\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf Malonsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid] in essigsaurer Lösung unterhalb 8° (BÜLOW, *B.* **42**, 3314). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 171°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Wasser und Äther, schwer in Ligroin und Benzol.

N.N'-Hydrazonomalonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-hydrazon $C_{27}H_{36}O_{10}N_6 = H_2N\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat-Lösung (BÜLOW, *B.* **42**, 3315). —

Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204—205°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, sehr schwer löslich in Ligroin und siedendem Wasser.

N.N'-Phenylhydrazonomalonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-phenylhydrazon $C_{33}H_{40}O_{10}N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus N.N'-Oximinomalonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester] durch kurzes Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 170—175° (BÜLOW, *B.* **42**, 3315). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid-Lösung auf N.N'-Malonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester] in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat in der Kälte (B.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 269°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser; 1 g löst sich in 57 cm³ siedendem Alkohol. Löst sich in 1%iger Kalilauge beim Erwärmen und wird durch Kohlendioxyd aus der Lösung wieder abgeschieden. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender essigsaurer Lösung Aminomalonsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid] (S. 145). Die Lösung in Eisessig liefert beim Einleiten von nitrosen Gasen Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-[N-nitroso-phenylhydrazon]. Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat und Alkohol im Rohr auf 160° erhält man 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die auf Zusatz von Natriumnitrit in Gelb, auf Zusatz von Dichromat in Blaugrün übergeht.

N.N'-o-Tolylhydrazonomalonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-o-tolylhydrazon $C_{34}H_{42}O_{10}N_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid] und diazotiertem o-Toluidin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, *B.* **42**, 3321). — Krystalle (aus Alkohol). F: 248°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Kaliumdichromat eine grünblaue Färbung.

N.N'-p-Tolylhydrazonomalonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-p-tolylhydrazon $C_{34}H_{42}O_{10}N_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BÜLOW, *B.* **42**, 3320). Entsteht auch beim Kochen von Mesoxalsäure-dihydrazid-p-tolylhydrazon mit Diacetbernsteinsäureester in starker Essigsäure (B., WEIDLICH, *B.* **40**, 4330). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 242° bis 243° (B.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Ligroin (B.). Löst sich in verd. Natronlauge und wird durch Kohlendioxyd aus der Lösung wieder ausgefällt (B., W.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Kaliumdichromat in schmutziges Braun übergeht (B.).

N.N'-[(2.4-Dimethyl-phenylhydrazono)-malonyl]-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{35}H_{44}O_{10}N_6 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid] und diazotiertem 2.4-Dimethyl-anilin in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, *B.* **42**, 3321). — Krystalle (aus Alkohol). F: 216°. 1 g löst sich in 13 cm³ siedendem Alkohol.

N.N'-α-Naphthylhydrazonomalonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-α-naphthylhydrazon $C_{37}H_{42}O_{10}N_6 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von diazotiertem α-Naphthylamin auf Malonsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid] in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, *B.* **42**, 3324). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 272°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe, die allmählich in Gelb übergeht.

N.N'-β-Naphthylhydrazonomalonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-β-naphthylhydrazon $C_{37}H_{42}O_{10}N_6 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BÜLOW, *B.* **42**, 3324). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 223°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun und färbt sich auf Zusatz von Kaliumdichromat dunkler.

N.N'-[(2-Carboxy-phenylhydrazono)-malonyl]-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-[2-carboxy-phenylhydrazon] $C_{34}H_{40}O_{12}N_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid] und diazotierter Anthranilsäure in verd. Alkohol bei Gegenwart

von Natriumacetat in der Kälte (Bülow, *B.* **42**, 3322). — Krystalle (aus Alkohol). F: 265—266°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Aceton und Eisessig. Langsam löslich in Alkalidicarbonat-Lösung, leichter in Soda-Lösung mit gelblicher Farbe. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe, die auf Zusatz von Kaliumdichromat in Blau übergeht.

N.N'-[(3-Carboxy-phenylhydrazono)-malonyl]-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-[3-carboxy-phenylhydrazon] $C_{34}H_{40}O_{12}N_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Bülow, *B.* **42**, 3323). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 234—235°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig, löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. Leicht löslich in warmer verdünnter Alkalidicarbonat-Lösung. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die auf Zusatz von Kaliumdichromat unverändert bleibt.

N.N'-[(4-Carboxy-phenylhydrazono)-malonyl]-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-[4-carboxy-phenylhydrazon] $C_{34}H_{40}O_{12}N_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Bülow, *B.* **42**, 3323). — Krystalle (aus Alkohol). F: 286°.

N.N'-[(4-Sulfo-phenylhydrazono)-malonyl]-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-[4-sulfo-phenylhydrazon] $C_{33}H_{40}O_{13}N_6S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid] und diazotierter Sulfanilsäure in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (Bülow, *B.* **42**, 3324). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 222—223°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos.

N.N'-{[4-Sulfo-naphthyl-(1)-hydrazono]-malonyl}-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-[4-sulfo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{37}H_{42}O_{13}N_6S = HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid] und diazotierter 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat unter Erwärmen auf 53° (Bülow, *B.* **42**, 3325). — Braune Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Unlöslich in Ligroin, löslich in heißem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Eisessig und Alkohol. Löst sich in Soda-Lösung mit bräunlicher Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun.

N.N'-[(4-Acetamino-phenylhydrazono)-malonyl]-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-[4-acetamino-phenylhydrazon] $C_{35}H_{43}O_{11}N_7 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin auf Malonsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid] in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat bei 7° (Bülow, *B.* **42**, 3321). — Krystalle (aus Alkohol). Beginnt bei 186° zu erweichen, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt schließlich bei 225°.

N.N'-[(N-Nitroso-phenylhydrazono)-malonyl]-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-[N-nitroso-phenylhydrazon] $C_{33}H_{39}O_{11}N_7 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine gekühlte Lösung von Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-phenylhydrazon in Eisessig (Bülow, *B.* **42**, 3319). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 246°. Leicht löslich in Eisessig, Methanol, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, sehr schwer in Wasser und Ligroin.

N.N'-Aminomalonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester], Aminomalonsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid] $C_{27}H_{37}O_{10}N_5 = H_2N\cdot CH[CO\cdot NH\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Reduktion von Mesoxalsäure-bis-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-amid]-phenylhydrazon mit Zinkstaub in siedender starker Essigsäure (Bülow, *B.* **42**, 3318). — Nadeln (aus Benzol). F: 219°.

Dehydracetsäure-mono-[2.5-dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)-imid]

$$C_{20}H_{24}O_7N_2 = \begin{array}{l} HC\cdot CO\cdot CH\cdot C(CH_3):N\cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ \quad \| \qquad\qquad | \\ CH_3\cdot C{-}O{-}CO \end{array}$$

B. Durch Kochen von 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Dehydracetsäure (Bd. XVII,

S. 559) in Eisessig (BÜLOW, *B.* **41**, 4165, 4167). — Krystalle (aus Ligroin). F: 160°. Löslich in heißem Alkohol, siedendem Ligroin, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser und Äther. Leicht löslich in kalten verdünnten Alkalilaugen; wird durch Kohlendioxyd aus der alkal. Lösung wieder abgeschieden. Löslich in Ammoniak. — Gibt bei kurzer Einw. von siedender 10%iger Kalilauge 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester und Dehydracetsäure zurück; beim Behandeln mit Phenylhydrazin erhält man das Monophenylhydrazon der Dehydracetsäure.

3. Dicarbonsäuren $C_9H_{11}O_4N$.

1. ***2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure, N.γ-Dihydro-α.α'-lutidin-β.β'-dicarbonsäure*** $C_9H_{11}O_4N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H \\ \parallel \quad\quad\quad \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

Diäthylester $C_{13}H_{19}O_4N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \parallel \quad\quad\quad \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Acetessigester durch Einw. von alkoh. Ammoniak und Formaldehyd in 40%iger wäßr. Lösung (SCHIFF, PROSIO, *G.* **25** II, 70; GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 440) oder in verd. Salzsäure (SCHI., P.). Neben 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Erhitzen von Acetessigester mit Hexamethylentetramin und Zinkchlorid im Rohr auf 100° (GRIESS, HARROW, *B.* **21**, 2740). Durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung von Methylen-bis-acetessigester (KNOEVENAGEL, *A.* **281**, 95). — Grün fluorescierende, gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 176—183° (SCHI., P.), 183° (GU., GRA.), 183—185° (KN., FUCHS, *B.* **35**, 1791). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in siedendem Wasser (GR., H.). Löst sich in stark gekühlter konzentrierter Salzsäure und scheidet sich bei sofortigem Zusatz von Wasser unverändert wieder ab (KN., F., *B.* **35**, 1791). — Dissoziiert beim Erhitzen, besonders rasch bei Gegenwart von Palladiummohr, in 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Wasserstoff; daneben entstehen je nach den Reaktionsbedingungen 2.6-Dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (GU., GRA.; KN., F., *B.* **35**, 1788; **36**, 2848). Geschwindigkeit der Zersetzung beim Erhitzen mit 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester in Gegenwart von Palladiummohr auf 263° und 302°: KN., F., *B.* **36**, 2854, 2855. Wird durch Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung oder in verd. Schwefelsäure langsam oxydiert (KN., F., *B.* **35**, 1798). Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure in alkoh. Lösung oder mit Salpetersäure 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (SCHI., P., *G.* **25** II, 79; MOHR, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **69**, 247, 248). Gibt beim Behandeln mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) und 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (SCHI., P., *G.* **25** II, 76). Bei der Einw. von konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur erhält man 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und 2.6-Dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (KN., F., *B.* **35**, 1791; vgl. a. GR., H.; SCHI., P., *G.* **25** II, 81).

Dinitril, β.β'-Dicyan-N.γ-dihydro-α.α'-lutidin $C_9H_9N_3 = \begin{matrix} NC\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CN \\ \parallel \quad\quad\quad \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) durch Behandeln mit Formaldehyd in essigsaurer Lösung oder durch Erhitzen mit Hexamethylentetramin in Essigsäure + Salzsäure (v. MEYER, *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 508). — Gelbliche Tafeln (aus Methanol). F: 222°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — Beim Einleiten nitroser Gase in die Suspension in Alkohol erhält man 2.6-Dimethyl-3.5-dicyan-pyridin.

2. ***2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4)*** $C_9H_{11}O_4N = \begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot C \text{———} C\cdot CO_2H \\ \parallel \quad\quad \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man kondensiert β-Brom-lävulinsäure-äthylester in siedendem Alkohol mit Natrium-acetessigester und kocht das durch Eingießen in Wasser abgeschiedene Öl kurze Zeit mit überschüssigem Ammoniumacetat in starker Essigsäure; der erhaltene Diäthylester (s. u.) wird durch siedende Natronlauge verseift (KNORR, *B.* **19**, 47). — Prismen. Schmilzt bei 196° unter Abspaltung von Kohlendioxyd. — Gibt die Fichtenspan-Reaktion.

Diäthylester $C_{13}H_{19}O_4N = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C \text{———} C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \parallel \quad\quad \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Äther). F: 109—110° (KNORR, *B.* **19**, 48). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalilaugen und verd. Säuren.

4. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{13}O_4N$.

1. ***2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure, 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{10}H_{13}O_4N = \begin{array}{c} HO_2C\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$.

Dimethylester $C_{12}H_{17}O_4N = \begin{array}{c} CH_3\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol Acetessigsäuremethylester mit 1 Mol Aldehydammoniak (HANTZSCH, *B.* **16**, 1946). — Hellblau fluorescierende Krystalle (aus Alkohol). F: 156° (H.). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1517,9 kcal/Mol (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 421). — Gibt beim Einleiten von nitrosen Gasen in die gekühlte alkoholische Lösung Kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (H.). Beim Erwärmen mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man 1.4-Dihydro-kollidin-carbonsäure-(3)-methylester (H.).

Diäthylester $C_{14}H_{21}O_4N = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol Acetessigester mit etwas mehr als 1 Mol Aldehydammoniak (HANTZSCH, *A.* **215**, 8; MICHAEL, *A.* **225**, 123; vgl. H., *B.* **18**, 2580). Aus β-Imino-buttersäure-äthylester beim Erwärmen mit Paraldehyd und wenig Schwefelsäure (COLLIE, *A.* **226**, 314) oder beim Behandeln mit α-Äthyliden-acetessigsäure-äthylester (BEYER, *B.* **24**, 1666). Bei der Einw. von Ammoniak bezw. alkoh. Ammoniak auf α-Äthyliden-acetessigsäure-äthylester (QUENDA, *C.* **1897** I, 903; GUARESCHI, *C.* **1897** I, 927; RUHEMANN, *Soc.* **83**, 377) oder auf Äthyliden-bis-acetessigester (RABE, *A.* **332**, 19). — *Darst.* Man erwärmt ein Gemisch von 33 g Acetessigester und 10 g Aldehydammoniak 3 Min. auf 100—110° und versetzt das warme Reaktionsgemisch mit dem doppelten Volumen 2n-Salzsäure (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Aufl. von H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1930], S. 348; vgl. E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 10. Aufl. von B. HELFERICH [Braunschweig 1922], S. 30). — Hellblau fluorescierende Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BECKENKAMP, *Z. Kr.* **33**, 603; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 705). F: 131° (H., *A.* **215**, 9; RU.; RA.). Siedet oberhalb 315° unter starker Zersetzung (H., *A.* **215**, 10). Leuchtet nach Bestrahlung mit Radiumstrahlen (KAUFFMANN, *B.* **37**, 2948). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: BAKER, BALY, *Soc.* **91**, 1131. Fluorescenzspektrum: LEY, v. ENGELHARDT, *B.* **41**, 2991. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol, sehr leicht in Chloroform und siedendem Alkohol (H., *A.* **215**, 10). Die Lösung in kaltem Eisessig fluoresciert; die Fluorescenz verschwindet beim Erwärmen und tritt beim Erkalten wieder auf (K., *B.* **37**, 2944). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure und kalter rauchender Salzsäure und scheidet sich aus diesen Lösungen beim Verdünnen unverändert wieder ab (H., *A.* **215**, 12).

Zersetzt sich beim Erhitzen auf 340—350° unter Bildung von 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, Alkohol, Äthylen, Methan, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 440). Wird beim Einleiten von nitrosen Gasen in die gekühlte alkoholische Suspension zu Kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester oxydiert (HANTZSCH, *A.* **215**, 21); die gleiche Verbindung erhält man beim Erhitzen mit Schwefel (H., *B.* **18**, 2579 Anm. 2) sowie (neben anderen Produkten) beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther (H., *A.* **215**, 37). 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester gibt beim Erwärmen mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad 1.4-Dihydro-kollidin-carbonsäure-(3)-äthylester (H., *A.* **215**, 40); beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 120—130° entstehen 1.4-Dihydro-kollidin, eine Verbindung $C_{16}H_{26}N_2$ (s. u.), 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und andere Produkte (H., *A.* **215**, 43; KNOEVENAGEL, *A.* **281**, 42); bei höherer Temperatur und andauerndem Erhitzen erhält man fast ausschließlich die Verbindung $C_{16}H_{26}N_2$ (H., *A.* **215**, 46). 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester zersetzt sich beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure unter Bildung von Äthylchlorid, Acetaldehyd, Aceton, Kohlendioxyd und Ammoniak (H., *A.* **215**, 12). Ist gegen alkoh. Ammoniak bei 150° beständig (H., *A.* **215**, 11). Einw. von alkoh. Kalilauge: H., *A.* **215**, 11. Gibt beim Erhitzen mit ca. 70%iger Kalilauge 1.4-Dihydro-kollidin-carbonsäure-(3)-äthylester, 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5), 1.4-Dihydro-kollidin und geringe Mengen symm. Kollidin (COHNHEIM, *B.* **31**, 1034). Beim Sättigen der Lösung in Chloroform mit trocknem Chlor erhält man die Verbindung $C_{14}H_{14}O_4NCl_7$ (S. 148) (H., *A.* **215**, 19). Reagiert mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Bildung der Verbindung $C_{14}H_{19}O_4NBr_4$ (S. 148) (H., *A.* **215**, 14); zuweilen entsteht außerdem die Verbindung $C_{14}H_{17}O_4NBr_4$ (S. 148) in geringer Menge (H., *A.* **215**, 19).

Verbindung $C_{16}H_{26}N_2$. *B.* Bei lang dauerndem Erhitzen von 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit verd. Salzsäure im Rohr über 130° (HANTZSCH, *A.* **215**,

43, 46). — Öl. Kp: 255—260°. Riecht in der Wärme stechend. — Reduziert Silbernitrat-Lösung oder ammoniakalische Silber-Lösung bei längerem Kochen. — $C_{16}H_{28}N_2$ + HI. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{16}H_{28}N_2$ + 2HCl + $PtCl_4$. Krystalle.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_4NCl_7$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester in Chloroform mit trocknem Chlor, anfangs unter Kühlung (HANTZSCH, *A.* **215**, 19). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Ist gegen rote rauchende Salpetersäure beständig. Zersetzt sich beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge unter Bildung von Kaliumchlorid.

Verbindung $C_{14}H_{19}O_4NBr_4$. *B.* Aus 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Brom in Schwefelkohlenstoff (HANTZSCH, *A.* **215**, 14). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 88°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Ist gegen siedende rauchende Salzsäure beständig. Einw. von rauchender Salzsäure bei 160—170° sowie von alkoh. Kalilauge: H. Geht beim Behandeln mit roter rauchender Salpetersäure in die Verbindung $C_{14}H_{17}O_4NBr_4$ über.

Verbindung $C_{14}H_{17}O_4NBr_4$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{14}H_{19}O_4NBr_4$ mit roter rauchender Salpetersäure (HANTZSCH, *A.* **215**, 17). Entsteht zuweilen in geringer Menge bei der Einw. von überschüssigem Brom auf 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester in Schwefelkohlenstoff (H.). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Monoklin prismatisch (BECKENKAMP, *Z. Kr.* **40**, 598; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 705). F: 102° (H.).

2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dicyan-1.4-dihydro-kollidin $C_{10}H_{11}N_3$ = $\begin{matrix} NC\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CN \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}—NH—\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von Diacetonitril und Paraldehyd mit Chlorwasserstoff unter Erwärmen oder beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von Diacetonitril und Aldehydammoniak unter allmählichem Zusatz von verd. Salzsäure (v. MEYER, *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 510). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170°. — Wird durch salpetrige Säure zu 3.5-Dicyan-kollidin oxydiert. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Kalilauge oder starker Salzsäure.

1.2.4.6-Tetramethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{15}H_{23}O_4N$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Kondensation von β-Oxy-β-methylamino-buttersäure-äthylester (Bd. IV, S. 80) mit Paraldehyd und Schwefelsäure (KUCKERT, *B.* **18**, 620). In geringer Menge bei der Einw. von Methylamin auf ein Gemisch von Acetessigsäureäthylester und Acetaldehyd (HANTZSCH, *B.* **18**, 2580). — Blau fluorescierende Krystalle. F: 86° (K.).

2. ***β.β'-[Pyrrylen-(2.5)]-di-propionsäure*** $C_{10}H_{13}O_4N$ = $\begin{matrix} HC——CH \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf Dilävulinsäure (KEHRER, *B.* **34**, 1268; **35**, 2010). — F: 166°.

5. 2.6-Dimethyl-4-äthyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-äthyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure $C_{11}H_{15}O_4N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CH(C_2H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}—NH—\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$

Diäthylester $C_{15}H_{23}O_4N$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(C_2H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}—NH—\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Acetessigsäureäthylester mit Propionaldehyd und alkoh. Ammoniak (ENGELMANN, *A.* **231**, 38). — Hellblau fluorescierende Prismen (aus Alkohol). F: 110°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Gibt in Alkohol beim Einleiten von nitrosen Gasen 2.6-Dimethyl-4-äthyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester.

6. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{17}O_4N$.

1. ***2.6-Dimethyl-4-propyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-propyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure*** $C_{12}H_{17}O_4N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}——NH——\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$

Diäthylester $C_{16}H_{25}O_4N$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Kondensation von Acetessigester mit Ammoniak und Butyraldehyd in alkoh. Lösung (JAECKLE, *A.* **246**, 34). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Oxydation mit nitrosen Gasen in Alkohol 2.6-Dimethyl-4-propyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester.

2. ***2.6-Dimethyl-4-isopropyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-isopropyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure*** $C_{12}H_{17}O_4N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$.

Diäthylester $C_{16}H_{25}O_4N$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von Acetessigsäureäthylester mit Isobutyraldehyd und konzentriertem alkoholischem Ammoniak (ENGELMANN, *A.* **231**, 47). — Schwach blau fluorescierende Prismen (aus 90%igem Alkohol oder aus Äther). F: 97°. Leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Bei der Oxydation mit nitrosen Gasen in Alkohol erhält man 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester.

7. 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure $C_{13}H_{19}O_4N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$.

Diäthylester $C_{17}H_{27}O_4N$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von Acetessigsäureäthylester mit Isovaleraldehyd und alkoh. Ammoniak (ENGELMANN, *A.* **231**, 56). — Schwach fluorescierende Prismen (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Die alkoh. Lösung gibt beim Einleiten von Stickoxyden 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester.

8. 2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure $C_{15}H_{23}O_4N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C\cdot CH([CH_2]_5\cdot CH_3)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$.

Diäthylester $C_{19}H_{31}O_4N$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH([CH_2]_5\cdot CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Kondensation von Acetessigester mit Ammoniak und Önanthol in Alkohol (JAECKLE, *A.* **246**, 38). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 54°. Sehr leicht löslich in Äther. — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung unter Erwärmen erhält man 2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester.

9. 2.6-Dimethyl-4-n-tridecyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-n-tridecyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure $C_{22}H_{37}O_4N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C\cdot CH([CH_2]_{12}\cdot CH_3)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$.

Diäthylester $C_{26}H_{45}O_4N$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH([CH_2]_{12}\cdot CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Kochen von Acetessigester mit Myristinaldehyd und alkoh. Ammoniak (KRAFFT, MAI, *B.* **22**, 1757). — Krystalle (aus Alkohol). F: 60°. — Wird in warmer alkoholischer Lösung durch Stickoxyde zu 2.6-Dimethyl-4-n-tridecyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester oxydiert.

3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_4N$.

1. Dicarbonsäuren $C_7H_5O_4N$.

1. ***Pyridin-dicarbonsäure-(2.3), Pyridin-α.β-dicarbonsäure, Chinolinsäure*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2.3-Dimethyl-pyridin mit Kaliumpermanganat (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **83**, 765). Bei der Oxydation von Chinolin mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* **12**, 747; *A.* **204**, 116 Anm. 2, 117; *R.* **1**, 107, 110; KOENIGS, *B.* **12**, 983; SKRAUP, *M.* **2**, 147; CAMPS, *Ar.* **240**, 352). Bei Einw. von Kaliumpermanganat auf 6-Methyl-chinolin oder 8-Methyl-chinolin (SK., *M.* **2**, 157, 162), 8-Oxy-chinolin (O. FISCHER, RENOUF, *B.* **17**, 756) oder 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* **19**, 2470; *M.* **8**, 312; vgl. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **49** [1916], 13). Beim Kochen von Alizarinindigblau (Bd. XXI, S. 638) mit verd. Salpetersäure (GRAEBE, PHILIPS, *A.* **276**, 33; PH., *A.* **288**, 254). Bei der Oxydation von Chinolin-sulfonsäure-(8) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (FI., R., *B.* **17**, 755). Beim Behandeln von Cinchonin mit Permanganat (H., v. D., *A.* **204**, 87, 117).

Prismen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *R.* **1**, 111; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 690). Zersetzt sich langsam von 110° an; schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 180° (Zers.) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **1**, 113), 190—195° (Zers.) (SKRAUP, *M.* **2**, 148). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzin; löst sich bei 6,5° in 183 Tln. Wasser (H., v. D., *R.* **1**, 112). Starke Säure; elektrisches Leitvermögen des Natriumsalzes bezw. der freien Säure in wäßr. Lösung bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **2**, 902; **3**, 389. — Chinolinsäure spaltet beim Erhitzen für sich sowie beim Kochen mit Eisessig Kohlendioxyd ab unter Bildung von Nicotinsäure (H., v. D., *A.* **204**, 117; *R.* **1**, 113, 121). Ist gegen Kaliumpermanganat in alkal. Lösung beständig, in saurer Lösung erfolgt rasch Oxydation (H., v. D., *R.* **1**, 113, 130). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung δ-Valerolacton-γ.δ-dicarbonsäure (Bd. XVIII, S. 483) (PERLMUTTER, *M.* **13**, 842). Wird durch Natrium und siedenden Alkohol zu inakt. „cis“- und „trans“-Hexahydrochinolinsäure (S. 120), durch Natrium und siedenden Isoamylalkohol zu Hexahydronicotinsäure (S. 8) reduziert (BESTHORN, *B.* **28**, 3153). Gibt beim Erhitzen mit Brom im Rohr auf 120—130° 3.5-Dibrom-pyridin (PFEIFFER, *B.* **20**, 1351). Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Chinolinsäureanhydrid (Syst. No. 4298) über (BERNTHSEN, METTEGANG, *B.* **20**, 1209; PHILIPS, *A.* **288**, 255). Beim Erhitzen des Calciumsalzes mit Calciumoxyd erhält man Pyridin und andere Produkte (SKRAUP, *M.* **2**, 152; vgl. H., v. D., *R.* **1**, 113). Beim Schmelzen von Chinolinsäure mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser entsteht 6-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (KOENIGS, KÖRNER, *B.* **16**, 2158). Beim Erhitzen mit Jod und Kaliumjodid in alkal. Lösung auf 180—200° bildet sich 3.5-Dijod-2-oxy-pyridin (?) (PF., *B.* **20**, 1352). Chinolinsäure reagiert mit Methyljodid in verd. Soda-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Chinolinsäure-methylbetain (S. 152) (H. MEYER, *M.* **24**, 202), in methylalkoholischer Lösung bei längerem Erhitzen auf 100° unter Bildung von Nicotinsäure-jodmethylat (KIRPAL, *M.* **22**, 365). Gibt beim Erhitzen mit Resorcin auf 200° das Lacton der 3-[3.6.9-Trioxy-xanthyl]-pyridin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 4447) (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 258; vgl. GHOSH, *Soc.* **115** [1919], 1103). — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrosulfat eine rotgelbe Färbung (KOENIGS, *B.* **12**, 984; SK., *M.* **7**, 211; vgl. WOLFF, *A.* **322**, 372 Anm.).

Saures Ammoniumsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 190° (PHILIPS, *A.* **288**, 257). Leicht löslich in kaltem Wasser. — $KC_7H_4O_4N + 2H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Wasser). Triklin pinakoidal (BAERWALD, *R.* **1**, 116; v. LANG, *M.* **2**, 150; SCHRAUF, *M.* **8**, 313; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 691). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (SKRAUP, *M.* **2**, 149). Spaltet oberhalb 200° Kohlendioxyd ab (SK.). — $K_2C_7H_3O_4N + 2H_2O$. Nadeln. Verliert bei 120° $1H_2O$, wird bei 210° wasserfrei, zersetzt sich bei 230° (SK.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SK.). — $Cu(C_7H_4O_4N)_2 + H_2O$. Blaue, mikroskopische Nadeln (aus ca. 32%iger Salpetersäure). Wird bei 258° schwarz (BOESEKEN, *R.* **12**, 253). 1 Tl. löst sich bei 15° in 4320 Tln. Wasser (B.). — $AgC_7H_4O_4N + C_7H_5O_4N$. Nadeln (H., v. D., *R.* **1**, 120). — $AgC_7H_4O_4N + 1H_2O$. Krystalle (aus sehr verd. Salpetersäure) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **1**, 120). — $Ag_2C_7H_3O_4N$. Krystalle (SK., *M.* **2**, 158; H., v. D., *R.* **1**, 119). Ist lichtempfindlich (H., v. D.). Zersetzt sich oberhalb 110° (SK.). — $BaC_7H_3O_4N + 1H_2O$. Krystallkörner (SK.; vgl. H., v. D.). Sehr schwer löslich in Wasser (SK.).

Chinolinsäure-α-methylester $C_8H_7O_4N = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. KIRPAL, *M.* **21**, 957. — *B.* Neben Chinolinsäuredimethylester beim Kochen von Chinolinsäure mit Methanol und wenig konz. Schwefelsäure (K., *M.* **20**, 771). Beim Kochen des Dimethylesters mit sehr verd. Schwefelsäure (K., *M.* **20**, 771). Beim Erhitzen von Chinolinsäure-α-amid mit Methanol im Rohr auf 100° (K., *M.* **21**, 959). Aus Chinolinsäureanhydrid durch Kochen mit Methanol und wenig Essigsäureanhydrid (K., *M.* **20**, 767)

oder durch Erhitzen mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (K., *M.* **20**, 772). — Prismen mit $1 H_2O$ (aus Wasser); F: 90° (K., *M.* **20**, 767, 773). Wasserfreie Krystalle (aus Essigester); F: 123°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, löslich in Benzol, Äther und Chloroform (K., *M.* **20**, 767). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: K., *M.* **28**, 440. — Spaltet oberhalb 130° Kohlendioxyd ab und geht dabei in Nicotinsäuremethylester über (K., *M.* **20**, 768). Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert (K., *M.* **20**, 767). Gibt beim Erwärmen mit konz. Ammoniak Chinolinsäure-α-amid (K., *M.* **21**, 960). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 100° Nicotinsäure-jodmethylat und Chinolinsäure-α-methylester-jodmethylat, das beim Behandeln mit Silberoxyd in Chinolinsäure-α-methylester-methylbetain übergeht (K., *M.* **22**, 371). — Gibt mit Ferrosulfat eine gelbe Färbung (K., *M.* **27**, 368). — Bildet ein schwer lösliches Ammoniumsalz (K., *M.* **27**, 369).

Chinolinsäure-β-methylester $C_8H_7O_4N = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben dem α-Methylester durch Auflösen von Chinolinsäureanhydrid in Methanol und Eindampfen der Lösung (Kirpal, *M.* **27**, 364; **28**, 441). — Krystalle (aus Benzol). Rhombisch (Gareiss, *M.* **27**, 366; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 691). F: 106° (K., *M.* **27**, 365). Leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in konz. Ammoniak (K., *M.* **27**, 369). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: K., *M.* **28**, 440. — Spaltet oberhalb 120° Kohlendioxyd ab unter Bildung von Nicotinsäuremethylester (K., *M.* **27**, 365). Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert (K., *M.* **27**, 365). Geht beim Aufbewahren in konz. Ammoniak in das Ammoniumsalz des Chinolinsäure-β-amids über (K., *M.* **27**, 369). — Gibt mit Ferrosulfat eine rotgelbe Färbung (K., *M.* **27**, 368). — Kupfersalz. Violettblaue Prismen (K., *M.* **27**, 368).

Chinolinsäure-dimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Chinolinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (Engler, *B.* **27**, 1787). Das Hydrochlorid entsteht beim Eindampfen von Chinolinsäure-α-methylester-β-chlorid mit Methanol (H. Meyer, *M.* **22**, 580). — Blätter (aus Schwefelkohlenstoff + Ligroin). F: 53—54° (E.; M.). — Hydrochlorid. Schwach hygroskopische Nadeln. F: 56° (M.).

Chinolinsäure-α-äthylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. Kirpal, *M.* **21**, 957. — *B.* Beim Kochen von Chinolinsäureanhydrid mit Alkohol bei Gegenwart von Acetanhydrid (K., *M.* **20**, 774). — Blätter (aus Benzol), Prismen mit $1 H_2O$ (aus Wasser). F: 132°.

Chinolinsäure-β-methylester-α-äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Alkohol auf Chinolinsäure-β-methylester-α-chlorid (Kirpal, *M.* **27**, 367) oder von Methanol auf Chinolinsäure-α-äthylester-β-chlorid (H. Meyer, *M.* **22**, 582). — Öl. Kp: 254—258° (Zers.) (M.). — $2C_{10}H_{11}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 174° (Zers.) (M.; K.).

Chinolinsäure-α-methylester-β-äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von Alkohol auf Chinolinsäure-α-methylester-β-chlorid (H. Meyer, *M.* **22**, 581). — Öl. Erstarrt nicht bei —10°. Kp: 250—255° (Zers.). — Bildet ein zerfließliches Hydrochlorid. — $2C_{10}H_{11}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 165° (Zers.).

Chinolinsäure-diäthylester $C_{11}H_{13}O_4N = NC_5H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Chinolinsäure mit alkoh. Salzsäure (Engler, *B.* **27**, 1788). Beim Behandeln von Chinolinsäure-α-äthylester-β-chlorid mit Alkohol (H. Meyer, *M.* **22**, 582). — Gelbliches Öl. Kp: 280—285° (geringe Zers.) (E.; M.).

Chinolinsäure-β-methylester-α-chlorid $C_8H_6O_3NCl = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolinsäure-β-methylester mit Thionylchlorid (Kirpal, *M.* **27**, 367). — Krystalle. — Leicht löslich in Alkohol unter Bildung von Chinolinsäure-β-methylester-α-äthylester.

Chinolinsäure-α-methylester-β-chlorid $C_8H_6O_3NCl = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von krystallwasserhaltigem Chinolinsäure-α-methylester mit Thionylchlorid (H. Meyer, *M.* **22**, 580). — Nadeln. F: 126° (im geschlossenen Röhrchen; Zers.).

Chinolinsäure-α-äthylester-β-chlorid $C_9H_8O_3NCl = NC_5H_3(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolinsäure-α-äthylester mit Thionylchlorid (H. Meyer, *M.* **22**, 582). — F: 163° (im geschlossenen Röhrchen).

Chinolinsäure-α-amid $C_7H_6O_3N_2 = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine heiße Lösung von Chinolinsäureanhydrid in Benzol (Philips, *A.* **288**, 255) sowie beim Erwärmen von Chinolinsäure-α-methylester mit konz. Ammoniak (Kirpal, *M.* **21**, 960); man zerlegt es mit Schwefeldioxyd in wäßr. Lösung (Ph.; K.). — Prismen. F: 168,5° (Zers.) (Ph.; K.). Schwer löslich in kaltem Wasser (Ph.).

— Liefert beim Behandeln mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung 2-Amino-nicotinsäure (PH.; K.). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 130° entsteht Chinolinsäureimid (PH.). Wird durch heißes Wasser unter Bildung des sauren Ammoniumsalzes der Chinolinsäure verseift (PH.). — $NH_4C_7H_5O_3N_2$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (PH.).

Chinolinsäure-β-amid $C_7H_6O_3N_2 = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Behandeln von Chinolinsäure-β-methylester mit konz. Ammoniak; man zerlegt es mit Schwefeldioxyd (KIRPAL, *M.* **27**, 369). — Prismen. F: 160° (Zers.). — Geht beim Schmelzen in Chinolinsäureimid über (K., *M.* **27**, 369). Liefert bei Einw. von alkal. Natriumhypobromit-Lösung 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(2) (K., *M.* **29**, 228).

Chinolinsäure-diamid $C_7H_7O_2N_3 = NC_5H_3(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Bei Einw. von konz. Ammoniak auf Chinolinsäurediäthylester (ENGLER, *B.* **27**, 1788) oder Chinolinsäureimid (PHILIPS, *A.* **288**, 258). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 190° unter Abspaltung von Ammoniak (PH.); F: 209° (unkorr.) (E.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (E.), schwer in kaltem Wasser (PH.). — Liefert beim Erhitzen Chinolinsäureimid (E.; PH.).

Chinolinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Chinolinsäure-methylbetains $C_8H_9O_5N = (HO)(CH_3)NC_5H_3(CO_2H)_2$. — **Chlorid** $C_8H_8O_4N\cdot Cl$. *B.* Beim Lösen von Chinolinsäure-methylbetain (s. u.) in heißer konzentrierter Salzsäure (KIRPAL, *M.* **22**, 369). Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 220°. Liefert in Berührung mit Wasser augenblicklich das Methylbetain zurück. Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf 100° entsteht Nicotinsäurechlormethylat.

Anhydrid, Chinolinsäure-methylbetain $C_8H_7O_4N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. Zur Konstitution vgl. K., *M.* **22**, 363. — *B.* Beim Erwärmen von Chinolinsäure mit Methyljodid und Soda-Lösung (H. MEYER, *M.* **24**, 202) sowie beim Erhitzen von Chinolinsäureanhydrid mit Methyljodid auf 100° und Behandeln der wäßr. Lösung des entstandenen Chinolinsäureanhydrid-jodmethylats mit Silberoxyd (KIRPAL, *M.* **22**, 366). — Tafeln mit 1 H_2O. Monoklin prismatisch (PELIKAN, ZEMLITSCHKA, *M.* **22**, 368; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 692). Wird bei längerem Erhitzen auf 100° zersetzt; F: 151° (Zers.) (K.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln (K.). Läßt sich mit Alkalilauge wie eine einbasische Säure titrieren (K.). — Spaltet beim Kochen mit Wasser nur langsam Kohlendioxyd ab; geht beim Kochen mit Alkohol schnell in Trigonellin (S. 42) über (K.). Spaltet beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure zum Teil die Methylgruppe ab (GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, *B.* **36**, 1852; *M.* **24**, 710). Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid Chinolinsäureanhydrid-chlormethylat (K.). — $AgC_8H_6O_4N + 1H_2O$. Prismen (K.). — $Ca(C_8H_6O_4N)_2 + 3H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (K.).

Chinolinsäure-α-methylester-methylbetain $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Aus dem Silbersalz des Chinolinsäure-methylbetains bei kurzem Kochen mit Methyljodid und Methanol (KIRPAL, *M.* **22**, 372). Aus Chinolinsäure-α-methylester durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 100° oder durch Aufkochen von Chinolinsäureanhydrid-jodmethylat mit Methanol und Schütteln der Reaktions-Lösungen mit Silberoxyd (K., *M.* **22**, 371). — Tafeln (aus Methanol + Äther). F: 163° (Zers.) (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Wird durch siedende Salzsäure rasch verseift.

Chinolinsäure-α-äthylester-methylbetain $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5H_3(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Beim Kochen von Chinolinsäureanhydrid-jodmethylat mit Alkohol und Schütteln der Reaktions-Lösung mit Silberoxyd (KIRPAL, *M.* **22**, 372). — Blättchen. F: 160° (Zers.).

Chinolinsäure-α-amid-methylbetain $C_8H_8O_3N_2 = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5H_3(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Beim Aufbewahren von Chinolinsäure-α-methylester-methylbetain mit konz. Ammoniak im geschlossenen Gefäß (KIRPAL, *M.* **22**, 373). — Gelbliche Tafeln und Pyramiden mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 230°. — Sehr beständig gegen Wasser. Wird durch Kochen mit Salzsäure leicht verseift.

5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 5-Brom-chinolinsäure $C_7H_4O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von alkal. Permanganat-Lösung auf 3-Brom-chinolin (neben [2-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure) (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* **19**, 2767), 3.6-Dibrom-chinolin (CL., KÜTTNER, *B.* **19**, 2884), 3-Brom-5.6-benzo-chinolin (CL., BESSELER, *J. pr.* [2] **57**, 62), 3.5.7 (oder 3.5.8)-Tribrom-6-oxy-chinolin (CL., HOWITZ, *J. pr.* [2] **52**, 537), 3.5.7-Tribrom-8-oxy-chinolin (CL., HO., *J. pr.* [2] **52**, 545; vgl. CL., GIWARTOVSKY, *J. pr.* [2] **54**, 381 Anm. 2) oder 3.Bz.Bz-Tribrom-6-oxy-chinolin

Br· (pyridine ring, N) ·CO_2H, ·CO_2H

(SRPEK, *M.* 10, 712). — Krystalle (aus Wasser). F: 165° (Zers.) (CL., Co.; S.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton (CL., Co.; S.). — Zerfällt beim Schmelzen in 5-Brom-nicotinsäure und Kohlendioxyd (CL., Co.; S.). — $CaC_7H_2O_4NBr$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (S.). — $PbC_7H_2O_4NBr$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (S.).

2. ***Pyridin-dicarbonsäure-(2.4), Pyridin-α.γ-dicarbonsäure, Lutidinsäure*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2.4-Dimethyl-pyridin mit Kaliumpermanganat (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 2, 20; LADENBURG, ROTH, *B.* 18, 915; LA., *A.* 247, 37; vgl. BACHÉR, *B.* 21, 3080). Durch Oxydation von 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(4) mit alkal. Permanganat-Lösung (BÖTTINGER, *B.* 14, 68; 17, 93). Neben anderen Produkten beim Behandeln von 2.2'-Dimethyl-dipyridyl-(4.4') (Syst. No. 3485) mit Permanganat (HEUSER, STOEHR, *J. pr.* [2] 44, 409). — Blätter mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 247° (EGUCHI, *C.* 1927 II, 1223), 248—250° (H. MEYER, TROPSCH, *M.* 35 [1914], 194). Sehr schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Alkohol (L., R.; L.), ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (Bö., *B.* 14, 68). Leicht löslich in Salzsäure und Schwefelsäure (Bö., *B.* 17, 93). Starke Säure; elektrisches Leitvermögen in wäßr. Lösung bei 25°: TR., *M.* 35, 779; vgl. OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 389. — Zerfällt oberhalb 200° in Pyridin-carbonsäure-(4) und Kohlendioxyd (L., R.; L.; Bö., *B.* 14, 68). Gibt bei Einw. von Phosphorpentachlorid eine bei 203° schmelzende Verbindung (VOIGT, *A.* 228, 54; vgl. dazu M., TR., *M.* 35, 195; M., *R.* 44 [1925], 327 und die zur Bildung von Picolinsäurechlorid (S. 35) zitierte Literatur). Liefert bei der Destillation mit Calciumoxyd Pyridin und Kohlendioxyd (WEI., HER., *M.* 1, 27; WAAGE, *M.* 4, 730). — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrosulfat eine rötlichgelbe Färbung (L., R.; L.; Bö., *B.* 14, 69; vgl. WOLFF, *A.* 322, 372 Anm.).

$NH_4C_7H_4O_4N + H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Hygroskopisch (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 23). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(NH_4)_2C_7H_3O_4N$. Mikroskopische Nadeln. Sehr hygroskopisch. Löslich in Wasser und Alkohol (WEI., H.). Geht bei 100° in das saure Ammoniumsalz über. — $KC_7H_4O_4N + {}^1/_2H_2O$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (WEI., H.). — $CuC_7H_3O_4N$. Blaugrüne Krystalle, die nach WEI., H. $3H_2O$ enthalten, nach WAAGE (*M.* 4, 729) wasserfrei sind. — $Ag_2C_7H_3O_4N$. Krystalle (BÖTTINGER, *B.* 14, 69; VOGES, *B.* 18, 3164). Fast unlöslich in Wasser (Bö.). — $MgC_7H_3O_4N + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln (WEI., H.). Löslich in Wasser. — $Ca(C_7H_4O_4N)_2 + H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser (WEI., H.). — $CaC_7H_3O_4N + 1H_2O$. Feinkörnige Krystalle oder Schuppen (aus heißer Lösung); verliert bei 145° ${}^1/_2$ H_2O (WEI., H.; LADENBURG, ROTH, *B.* 18, 917; L., *A.* 247, 40; vgl. Bö., *B.* 17, 94; VOGES, *B.* 18, 3163). — $CaC_7H_3O_4N + 3H_2O$ bezw. $5H_2O$. Krystalle (WEI., H.; V.). — $BaC_7H_3O_4N$. Krystalle mit 1 H_2O und mit 3 H_2O (V.; vgl. Bö., *B.* 17, 93). Schwer löslich in Wasser (Bö.). — $CdC_7H_3O_4N + 4H_2O$. Krystalle. Verliert über konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 140° 2 H_2O, den Rest oberhalb 200° (WAAGE, *M.* 4, 726).

3. ***Pyridin-dicarbonsäure-(2.5), Pyridin-α.β'-dicarbonsäure, Isocinchomeronsäure*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2.5-Dimethyl-pyridin mit Kaliumpermanganat (LUNGE, ROSENBERG, *B.* 20, 135; WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 5; GARRETT, SMYTHE, *Soc.* 81, 454; AHRENS, GORKOW, *B.* 37, 2063). Bei der Oxydation von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin oder von 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(5) mit Permanganat (DÜRKOPF, *B.* 18, 3434; D., SCHLAUGK, *B.* 21, 294; LADENBURG, *A.* 247, 44). Beim Erhitzen von Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.6) auf 160° (WEISS, *B.* 19, 1311). Bei tagelangem Kochen von Kyklothraustinsäure oder Pyridanthrilsäure (bei Dichinolyl-(2.3'), Syst. No. 3491) mit überschüssiger alkalischer Permanganat-Lösung (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 290). — Mikroskopische Blättchen oder Prismen (aus Wasser). Scheidet sich aus kalter Lösung mit $1^1/_2$ H_2O, aus heißer Lösung mit 1 H_2O ab (WEI., HER., *M.* 1, 7). Die durch Umkrystallisieren oder Regeneration aus den Salzen gewonnenen Präparate schmelzen bei ca. 237° (WEI., HER.; GA., SM.; DÜR., SCH.; LAD.) und sind uneinheitlich; die über den Dimethylester (S. 154) gereinigte Säure schmilzt bei 254° (Zers.) (H. MEYER, STAFFEN, *M.* 34 [1913], 520, 522). Sublimiert nur zum kleinsten Teil unzersetzt (WEI., HER., *M.* 1, 5). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol (WEI., HER., *M.* 1, 5). Leicht löslich in siedenden verdünnten Mineralsäuren (WEI., HER.). Starke Säure; elektrisches Leitvermögen in wäßr. Lösung bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 389. — Spaltet sich beim Erhitzen für sich auf ca. 245° oder beim Erhitzen mit Eisessig und etwas Acetanhydrid auf 220—230° in Nicotinsäure und Kohlendioxyd (WEI., HER., *M.* 1, 16; 6, 982). Bei der

trocknen Destillation mit Calciumoxyd entsteht Pyridin (WEI., HER., *M.* **1**, 15). — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrosulfat eine rotgelbe Färbung (WEI., HER., *M.* **1**, 6; SKRAUP, *M.* **7**, 211; vgl. WOLFF, *A.* **322**, 372 Anm.).

$NH_4C_7H_4O_4N + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Triklin(?) (BŘEZINA, *M.* **1**, 10; **6**, 981; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 692). F: 253—254° (WEIDEL, HERZIG, *M.* **6**, 980). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (W., H., *M.* **1**, 9). — $(NH_4)_2C_7H_3O_4N$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; wandelt sich schon unterhalb 100° in das vorangehende Salz um (W., H., *M.* **1**, 9). — $KC_7H_4O_4N + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (W., H., *M.* **1**, 8). — $K_2C_7H_3O_4N + H_2O$. Krystallkörner (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (W., H., *M.* **1**, 7). — $CuC_7H_3O_4N + H_2O$. Undeutlich krystallinisch, blauviolett. Gibt bei 190° $^1/_2$ Mol, bei 210° das gesamte Krystallwasser ab und wird dabei hellgrün (W., H., *M.* **1**, 14). Unlöslich in Wasser. — $MgC_7H_3O_4N + 5H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (W., H., *M.* **1**, 13). — $Ca(C_7H_4O_4N)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (W., H., *M.* **1**, 13). — $CaC_7H_3O_4N$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (W., H., *M.* **1**, 12). — $CaC_7H_3O_4N + 2H_2O$. Krystallwarzen. Wird erst bei 210° wasserfrei (W., H., *M.* **1**, 12). — $BaC_7H_3O_4N$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (LADENBURG, *A.* **247**, 45).

Dimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (GARRETT, SMYTHE, *Soc.* **81**, 454) oder durch Erhitzen mit Methanol und konz. Schwefelsäure (H. MEYER, STAFFEN, *M.* **34** [1913], 521). — Nadeln (aus Wasser). F: 164° (M., ST.).

Dichlorid $C_7H_3O_2NCl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$. *B.* Aus Isocinchomeronsäure durch Einw. von Phosphorpentachlorid (WEIDEL, HERZIG, *M.* **1**, 19; **6**, 987) oder besser durch Kochen mit Thionylchlorid (H. MEYER, STAFFEN, *M.* **34** [1913], 520). — Nadeln (aus Petroläther). F: 57—59° (WEI., H.), 59° (M., ST.).

4. ***Pyridin-dicarbonsäure-(2.6), Pyridin-α.α'-dicarbonsäure, „Dipicolinsäure"*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2.6-Dimethyl-pyridin mit Kaliumpermanganat (RAMSAY, *J.* **1877**, 436 [1]); LADENBURG, ROTH, *B.* **18**, 52; LAD., *A.* **247**, 33; ROTH, LANGE, *B.* **19**, 790; EPSTEIN, *A.* **231**, 26). Bei der Oxydation von 6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2) (PINNER, LEWIN, *B.* **33**, 1231). Beim Behandeln von 2.6-Bis-[x-amino-phenyl]-pyridin (F: 75—76°; Syst. No. 3414) mit alkal. Permanganat-Lösung (PAAL, DEMELER, *B.* **30**, 1502). — Schuppen, Prismen mit 1 H_2O oder haarförmige Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). F: 226° (Zers.) (LAD., ROTH; LAD.; ROTH, LANGE; PAAL, DEM.), 236° (H. MEYER, *M.* **24**, 207), 236—237° (Zers.) (EP.), 237,5° (RAM.) [2]). Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte sowie in Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (LAD., ROTH; LAD.; EP.). — Zerfällt beim Schmelzen in Pyridin und Kohlendioxyd (RAM.; LAD., ROTH; LAD.; HANTZSCH, *B.* **18**, 1747). Wird beim Erhitzen mit Eisessig auf 160° in Picolinsäure, Pyridin und Kohlendioxyd gespalten (H., *B.* **18**, 1748). — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrosulfat eine gelbrote Färbung (EP., *A.* **231**, 29; SKRAUP, *M.* **7**, 211; vgl. WOLFF, *A.* **322**, 372 Anm.).

4 / 5 3 / $HO_2C \cdot$ 6 1 2 $\cdot CO_2H$ / N

$NaC_7H_4O_4N + C_7H_5O_4N + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Wird an der Luft langsam rosa; bläht sich beim Erhitzen stark auf (H. MEYER, *M.* **24**, 205). — $KC_7H_4O_4N + C_7H_5O_4N + 3H_2O$. Nadeln (PINNER, *B.* **33**, 1229). — $K_2C_7H_3O_4N + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich (RAMSAY, *J.* **1877**, 437). — $CuC_7H_3O_4N + 2H_2O$. Dunkelblaue Prismen (EPSTEIN, *A.* **231**, 30). — $Ag_2C_7H_3O_4N$. Farbloser Niederschlag (PAAL, DEMELER, *B.* **30**, 1503). — $CaC_7H_3O_4N + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen (LADENBURG, ROTH, *B.* **18**, 53; LADENBURG, *A.* **247**, 34; vgl. a. RAMSAY, *J.* **1878**, 438). — $BaC_7H_3O_4N + 1H_2O$. Krystalle (RAM., *J.* **1877**, 437). — $MnC_7H_3O_4N + 1H_2O$. Krystalle (RAM., *J.* **1877**, 437).

Dimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Pyridin-dicarbonsäure-(2.6) durch Einw. von Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (TURNAU, *M.* **29**, 849) oder aus ihrem Kalium- oder Silbersalz durch Behandeln mit Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (H. MEYER, *M.* **24**, 205). Aus dem Dichlorid (S. 155) beim Behandeln mit Methanol (RAMSAY, *J.* **1877**, 437). — Krystalle (aus Wasser). F: 121° (MEY.; T.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (MEY.).

---

[1]) Vgl. dazu HANTZSCH, *B.* **19**, 290; H. MEYER, *B.* **36**, 618; *M.* **24**, 206.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] werden folgende Schmelzpunkte für Dipicolinsäure angegeben: 226° (HESS, WISSING, *B.* **48** [1915], 1908), 227° (EGUCHI, *C.* **1927** II, 1223), 228° (H. MEYER, MALLY, *M.* **33** [1912], 403), 235—236° (Zers.) (WINTERFELD, HOLSCHNEIDER, *B.* **64** [1931], 150) und 252° (HENZE, *B.* **67** [1934], 752).

Dichlorid $C_7H_3O_2NCl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$. *B.* Beim Behandeln von Pyridin-dicarbonsäure-(2.6) mit Phosphorpentachlorid (RAMSAY, *J.* **1877**, 437; EPSTEIN, *A.* **231**, 30) oder mit Thionylchlorid (H. MEYER, *M.* **24**, 206). — Nadeln. F: 60—61° (E.), 60,5—61° (R.), 61° (M.). Kp: 284° (R.; E.; M.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol unter Veränderung (R.).

Diamid $C_7H_7O_2N_3 = NC_5H_3(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln des Dimethylesters mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (H. MEYER, *M.* **24**, 207). Bei Einw. von gasförmigem Ammoniak auf das Dichlorid (RAMSAY, *J.* **1877**, 437). — Krystallpulver. F: 295,5—297° (R.), 301° (TURNAU, *M.* **29**, 850), 302° (M.). Ist sublimierbar (M.). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol (R.; M.).

4-Chlor-pyridin-dicarbonsäure-(2.6) $C_7H_4O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin mit verd. Permanganat-Lösung (SEDGWICK, COLLIE, *Soc.* **67**, 401). — Krystallkörner mit 1 H_2O (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 220°. Fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 4-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.6). — $Na_2C_7H_2O_4NCl$ (bei 115°). Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_7H_2O_4NCl + 3H_2O$. Krystalle. Löslich in heißem Wasser.

Cl
$HO_2C\cdot$ N $\cdot CO_2H$

5. ***Pyridin-dicarbonsäure-(3.4), Pyridin-β.γ-dicarbonsäure, Cinchomeronsäure*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3.4-Dimethyl-pyridin mit Kaliumpermanganat (AHRENS, *B.* **29**, 2997). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 4-Methyl-3-äthyl-pyridin mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur (OECHSNER DE CONINCK, *A. ch.* [5] **27**, 491). Bei der Oxydation von Isochinolin mit alkal. Permanganat-Lösung (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **4**, 285). In geringer Menge beim Erhitzen von Chinolsäure (S. 75) mit konz. Salpetersäure im Rohr auf 170° (WEIDEL, v. SCHMIDT, *B.* **12**, 1152). Bei der Oxydation von 4-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit alkal. Permanganat-Lösung (HOO., v. D., *R.* **2**, 23; OE. DE C., *Bl.* [2] **42**, 104; **43**, 106). Beim Erhitzen von Apophyllensäure (S. 158) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 240—250° (VONGERICHTEN, *B.* **13**, 1636). Aus Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) durch Erhitzen auf 170—190° (HOO., v. D., *B.* **12**, 748 Anm. 3; **13**, 61; *A.* **204**, 107; SKRAUP, *M.* **1**, 185; CAMPS, *Ar.* **240**, 358) oder durch Kochen mit Eisessig (HOO., v. D., *B.* **14**, 974) oder besser mit einem Gemisch aus 10 Tln. Eisessig und 1 Tl. Essigsäureanhydrid (WEI., BRIX, *M.* **3**, 604). Beim Erhitzen von Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.5) mit Eisessig im Rohr auf 140° bezw. mit Eisessig + Acetanhydrid auf 160° (FÜRTH, *M.* **2**, 426; MAYER, *M.* **13**, 346). Neben Pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5) beim Erhitzen des Dikaliumsalzes der Pyridinpentacarbonsäure auf 220° (WEBER, *A.* **241**, 16). Cinchomeronsäure entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Cinchonin (WEIDEL, *A.* **173**, 78, 96) oder Cinchonidin (WEI., *J.* **1875**, 772) mit konz. Salpetersäure. Entsteht als einziges Reaktionsprodukt beim Kochen von Chinin mit konz. Salpetersäure (WEI., v. SCHM., *B.* **12**, 1147; vgl. a. STRACHE, *M.* **10**, 642). Bei 3—4-tägigem Kochen von Apochinin mit konz. Salpetersäure (KOENIGS, *B.* **30**, 1329). — *Darst.* Man löst 250 g Chinin in 6000 g Salpetersäure (D: 1,40), gibt 1500 g rote rauchende Salpetersäure hinzu und erhält die Reaktions-Lösung während ca. 150 Stdn. in schwachem Sieden; Ausbeute 42% des angewandten Chinins (TERNÁJGÓ, *M.* **21**, 448; vgl. KIRPAL, *M.* **23**, 248, 771; KAAS, *M.* **23**, 252).

$CO_2H(\gamma)$
4
5 3 $\cdot CO_2H(\beta)$
6 2
1
N

Nadeln, Blättchen oder Prismen (aus reinem bezw. angesäuertem Wasser). F: 249° bis 251° (Zers.) (WEIDEL, v. SCHMIDT, *B.* **12**, 1148; vgl. HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* **204**, 408; *R.* **2**, 24; **4**, 287; OECHSNER DE CONINCK, *Bl.* [2] **43**, 107), 258—259° (Zers.) (SKRAUP, *M.* **1**, 186; *B.* **15**, 1507; WEBER, *A.* **241**, 17; KAAS, *M.* **23**, 252), 263° (FÜRTH, *M.* **2**, 427), 264—265° (AHRENS, *B.* **29**, 2998), 266—268° (VONGERICHTEN, *B.* **13**, 1636). Beim Erhitzen sublimiert ein geringer Teil unzersetzt (WEI., *A.* **173**, 96). Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser, leichter in salpetersäurehaltigem Wasser (WEI., *A.* **173**, 96), sehr schwer löslich in Benzol (H., v. D., *B.* **13**, 61; *A.* **204**, 108). Starke Säure; elektrisches Leitvermögen in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 389. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (H., v. D., *A.* **204**, 113; **207**, 219; CAMPS, *Ar.* **240**, 359) oder beim Erhitzen mit Chinolin auf 200° (MAYER, *M.* **13**, 350) Kohlendioxyd ab unter Bildung von Nicotinsäure und Isonicotinsäure. Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol inakt. Piperidin-β.γ-dicarbonsäure vom Schmelzpunkt 256° (KOENIGS, *B.* **28**, 3149; **30**, 1329). Gibt beim Erwärmen mit Natriumamalgam, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Eindampfen der Flüssigkeit δ-Valerolacton-β.γ-dicarbonsäure (Cinchonsäure; Bd. XVIII, S. 483) (WEIDEL, *A.* **173**, 104; WEI., v. SCHMIDT, *B.* **12**, 1150; WEI., BRIX, *M.* **3**, 604; WEI., HOFF, *M.* **13**, 578). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Cinchomeronsäureanhydrid (Syst. No. 4298) (GOLDSCHMIEDT, STRACHE, *M.* **10**,

157; ST., *M.* 11, 134). Beim Erhitzen mit Calciumoxyd oder Natronkalk entsteht Pyridin (WEI., *A.* 173, 100; VONGERICHTEN, *B.* 13, 1638; H., v. D., *B.* 13, 61; *A.* 204, 108). Bei Einw. von Methyljodid in Methanol bei 100° (ROSER, *A.* 234, 119) oder in Soda-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (H. MEYER, *M.* 24, 203) erhält man Apophyllensäure (S. 158).

$NH_4C_7H_4O_4N$. Krystalle. Verliert bei 130° sowie beim Eindampfen der wäßr. Lösung allmählich Ammoniak; schmilzt bei raschem Erhitzen unter Aufschäumen bei 205—206° und geht dabei in Cinchomeronsäureimid (Syst. No. 3591) über (STRACHE, *M.* 11, 140). — $NaC_7H_4O_4N$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (WEIDEL, v. SCHMIDT, *B.* 12, 1149; vgl. a. SKRAUP, *M.* 1, 187). — $Na_2C_7H_3O_4N + 2H_2O$. Tafeln (W., v. SCH.; SK., *M.* 1, 186). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (W., v. SCH.). — $KC_7H_4O_4N + H_2O$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (FÜRTH, *M.* 2, 427). Rötet sich an der Luft. — $CuC_7H_3O_4N + 3^1/_2H_2O$. Dunkelblaue Krystalle (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 2, 25; vgl. a. W., *A.* 173, 99; SK., *M.* 1, 189). Verliert bei 100° $3H_2O$, den Rest unter Zersetzung bei 155—160° (H., v. D., *R.* 2, 25). Sehr schwer löslich in Wasser (H., v. D., *A.* 204, 112). — $AgC_7H_4O_4N$. Krystalle (H., v. D., *B.* 13, 63; *A.* 204, 111). — $Ag_2C_7H_3O_4N$. Krystalle (SK., *M.* 1, 187; H., v. D., *B.* 13, 63; *A.* 204, 111). Ziemlich lichtbeständig (H., v. D.). — $CaC_7H_3O_4N + 3^1/_2H_2O$. Prismen (W., *A.* 173, 97; H., v. D., *B.* 13, 62; *A.* 204, 109; VONGERICHTEN, *B.* 13, 1637; vgl. W., v. SCH.; SK., *M.* 1, 188). Monoklin (?) (ARZRUNI, *A.* 204, 110; vgl. v. LANG, *M.* 1, 188; *Groth, Ch. Kr.* 5, 693). Wird erst bei 200—210° wasserfrei (H., v. D.). — $BaC_7H_3O_4N + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (H., v. D., *B.* 13, 62; *A.* 204, 108; vgl. a. Vo.). — $C_7H_5O_4N + HCl$. Prismen (aus konz. Salzsäure), Tafeln (aus verd. Salzsäure). Monoklin prismatisch (v. LANG, *M.* 1, 189; 18, 233; KOECHLIN, *M.* 13, 349; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 692). Gibt an der Luft langsam Chlorwasserstoff ab, schnell bei 100° (STRACHE, *M.* 10, 644). Wird durch viel Wasser zerlegt (SK.). — $2C_7H_5O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blätter oder Prismen. Spaltet über konz. Schwefelsäure allmählich Chlorwasserstoff ab (SK., *M.* 1, 190). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Salzsäure.

Cinchomeronsäure-β-methylester $C_8H_7O_4N = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. KAAS, *M.* 23, 681. — *B.* Beim Behandeln des Dimethylesters (s. u.) mit weniger als der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte (KAAS, *M.* 23, 255, 683; vgl. KIRPAL, *M.* 23, 934). — Prismen (aus Methanol). F: 182° (bei schnellem Erhitzen) (KI., *M.* 23, 934). Elektrisches Leitvermögen in wäßr. Lösung: KI., *M.* 28, 444. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,7\times10^{-4}$ (KI., *M.* 28, 444). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd, Pyridin, Nicotinsäuremethylester, Cinchomeronsäure, Cinchomeronsäure-γ-methylester und Apophyllensäure (S. 158) (KAAS, *M.* 23, 686); bei längerem Erhitzen auf 154° entsteht nur Apophyllensäure (KI., *M.* 24, 524). Bei der trocknen Destillation des Silbersalzes erhält man Nicotinsäuremethylester und Pyridin (KAAS, *M.* 23, 685). Liefert bei Einw. von konz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur Cinchomeronsäure-β-amid (KI., *M.* 23, 934). — $KC_8H_6O_4N$. Tafeln (aus Methanol + Äther) (KAAS, *M.* 23, 256). — $Cu(C_8H_6O_4N)_2$. Hellblaue, mikroskopische Krystalle (KAAS, *M.* 23, 257). — $AgC_8H_6O_4N$. Mikroskopische Nadeln. Wird am Licht dunkel (KAAS, *M.* 23, 684).

Cinchomeronsäure-γ-methylester $C_8H_7O_4N = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. KIRPAL, *M.* 23, 239, 765; KAAS, *M.* 23, 681. — *B.* Beim Erhitzen von Cinchomeronsäure-γ-amid mit Methanol im Rohr auf 100° (KI., *M.* 21, 964). Beim Behandeln von Cinchomeronsäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit Methanol (GOLDSCHMIEDT, STRACHE, *M.* 10, 157; STR., *M.* 11, 137; KAAS, *M.* 23, 252). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 154° und 172° (KI., *M.* 23, 241 Anm.). Elektrisches Leitvermögen in wäßr. Lösung: KI., *M.* 28, 444; vgl. BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 417. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,7\times10^{-4}$ (KI., *M.* 28, 444). — Lagert sich bei etwa halbstündigem Erhitzen auf 154° in Apophyllensäure (S. 158) um (KI., *M.* 23, 247); bei 180° entsteht daneben Cinchomeronsäure (KAAS, *M.* 23, 259). Das Silbersalz gibt bei der trocknen Destillation Isonicotinsäuremethylester (TERNÁJGÓ, *M.* 21, 450). Bei Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf Cinchomeronsäure-γ-methylester bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das Ammoniumsalz des Cinchomeronsäure-γ-amids (KI., *M.* 21, 963). — $Cu(C_8H_6O_4N)_2$. Violette, mikroskopische Tafeln (KAAS, *M.* 23, 253; vgl. KI., *M.* 23, 766). Fast unlöslich in kaltem Wasser (KAAS). — Silbersalz. Mikroskopische Prismen und Tafeln. Lichtbeständig (TER.). — $C_8H_7O_4N + HCl$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser oder Methanol). F: 185° (KAAS, *M.* 23, 254). Leicht löslich in Wasser und Methanol.

Cinchomeronsäure-dimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Cinchomeronsäure (KIRPAL, *M.* 20, 777) oder ihrem γ-Methylester (s. o.) (KAAS, *M.* 23, 254) mit methylalkoholischer Salzsäure. — Öl. Kp_{28}: 169—171° (teilweise Zers.) (KAAS). — Gibt bei der teilweisen Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge Cinchomeronsäure-β-methylester (KAAS) und wenig Cinchomeronsäure-γ-methylester (KI., *M.* 23, 933). — $C_9H_9O_4N + HCl$. F: 141° (Zers.) (KI., *M.* 20, 778).

Cinchomeronsäure-γ-äthylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Cinchomeronsäureanhydrid mit absol. Alkohol (GOLDSCHMIEDT, STRACHE, *M.* **10**, 157; ST., *M.* **11**, 135). — Tafeln (aus Benzol). F: 131—133° (G., ST.; ST.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (ST.). Über elektrische Leitfähigkeit und Dissoziationskonstante vgl. BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 417. — Zersetzt sich gegen 190° unter Bildung von Isonicotinsäure (?) (ST.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol inaktive Piperidin-β.γ-dicarbonsäure vom Schmelzpunkt 256° (KOENIGS, WOLFF, *B.* **29**, 2187). Ist beständig gegen siedendes Wasser (G., ST.; ST.). Wird durch verd. Säuren und Alkalien leicht verseift (G., ST.; ST.). — $AgC_9H_8O_4N$. Nadeln (aus Wasser) (G., ST.; ST.).

Cinchomeronsäure-diäthylester $C_{11}H_{13}O_4N = NC_5H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cinchomeronsäure oder ihrem Monoäthylester beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure (BLUMENFELD, *M.* **16**, 693, 695). Aus Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-α.γ-diäthylester durch Erhitzen für sich auf 150—160° oder mit gesättigter alkoholischer Salzsäure im Rohr auf 210° (RINT, *M.* **18**, 232; vgl. KIRPAL, *M.* **26**, 59). — Brennend schmeckendes Öl. Bleibt bei —60° flüssig; Kp_{21}: 172,1° (korr.) (B.). Sehr schwer löslich in warmem Wasser, mit Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin in jedem Verhältnis mischbar (B.). Leicht löslich in verd. Salzsäure (B.). — Wird am Licht gelb (B.). Wird durch siedendes Wasser verseift (R.). — $2C_{11}H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 142—144° (Zers.) (B.).

Cinchomeronsäure-γ-methylester-β-chlorid [1]) $C_8H_6O_3NCl = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von Cinchomeronsäure-γ-methylester mit Thionylchlorid (H. MEYER, *M.* **22**, 583; KIRPAL, *M.* **30**, 361).

a) Präparat von H. Meyer. Nadeln. Schmilzt und zersetzt sich bei 180° im geschlossenen, bei 183° im offenen Röhrchen. — Gibt beim Eindampfen mit Methanol das Hydrochlorid des Cinchomeronsäuredimethylesters.

b) Präparat von Kirpal. Weißes Pulver. F: 168° (im geschlossenen Röhrchen). — Liefert beim Umsetzen mit Benzol und Aluminiumchlorid 3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(4).

Cinchomeronsäure-β-amid $C_7H_6O_3N_2 = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Behandeln von Cinchomeronsäure-β-methylester mit konz. Ammoniak; man zerlegt es durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Reaktions-Lösung (KIRPAL, *M.* **23**, 934). Bei Einw. von 1n-Kalilauge auf Cinchomeronsäureimid (Syst. No. 3591) bei gewöhnlicher Temperatur (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2841). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 200° unter Aufschäumen und Bildung von Cinchomeronsäureimid (K.; G., C.). — Liefert bei Einw. von alkal. Brom-Lösung 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(4) (K.; G., C.). — $AgC_7H_5O_3N_2$. Blätter (G., C.).

Cinchomeronsäure-γ-amid $C_7H_6O_3N_2 = NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. KIRPAL, *M.* **23**, 240. — *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei Einw. von konz. Ammoniak auf Cinchomeronsäure-γ-methylester bei gewöhnlicher Temperatur; man zerlegt es durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Reaktions-Lösung (KIRPAL, *M.* **21**, 963). Das Ammoniumsalz erhält man beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine heiße Benzol-Lösung von Cinchomeronsäureanhydrid (GOLDSCHMIEDT, STRACHE, *M.* **10**, 158; ST., *M.* **11**, 138). — Tafeln mit $1H_2O$. F: 170° (Zers.) (K.). — Die Amidsäure und ihr Ammoniumsalz gehen beim Erhitzen in Cinchomeronsäureimid (Syst. No. 3591) über (ST.; K.). Beim Verdunsten der wäßr. Lösung entsteht das saure Ammoniumsalz der Cinchomeronsäure (ST.). Beim Behandeln mit Brom und Natronlauge entsteht 4-Amino-pyridin-carbonsäure-(3) (K., *M.* **23**, 242). Beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 100° erhält man Cinchomeronsäure-γ-methylester (K., *M.* **21**, 964). — $NH_4C_7H_5O_3N_2$. Mikroskopische Krystalle. Sintert bei 50—60° (G., ST.; ST.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_7H_5O_3N_2$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Lichtbeständig (G., ST.; ST.). Schwer löslich in Wasser.

Cinchomeronsäure-diamid $C_7H_7O_2N_3 = NC_5H_3(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchomeronsäurediäthylester (BLUMENFELD, *M.* **16**, 700) oder besser Cinchomeronsäureimid (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2842; vgl. STRACHE, *M.* **11**, 144) mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß. — Würfelähnliche Krystalle. Schmilzt bei 175° (ST.), 175—176° (G., C.) unter Aufschäumen und Umwandlung in Cinchomeronsäureimid. Leicht löslich in Wasser (B.; G., C.), unlöslich in Äther und Benzol (B.). — Liefert bei Einw. von Brom und Kalilauge 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(4) und die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3888) (G., C., *B.* **35**, 2844, 3847; vgl. B., *M.* **16**, 702). — $C_7H_7O_2N_3 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 175° (Zers.) (G., C.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_7H_7O_2N_3 + AgNO_3$. Nadeln (aus Wasser) (G., C.).

NH
OC CO
NH
N

[1]) Für die Methylesterchloride sind nach KIRPAL (Priv.-Mitt.) 2 isomere Formen $NC_5H_3{<}^{CO_2\cdot CH_3}_{COCl}$ und $NC_5H_3{<}^{CCl\cdot O\cdot CH_3}_{CO>O}$ in Betracht zu ziehen.

Cinchomeronsäure-dianilid $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Cinchomeronsäure und Anilin auf dem Wasserbad (STRACHE, *M.* **11**, 145). — Gelbliche Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 199—206°. Sehr schwer löslich in Äther, löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Cinchomeronsäure-phenylimid (Syst No. 3591) über.

Cinchomeronsäure-bis-[β-phenyl-hydrazid] $C_{19}H_{17}O_2N_5 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von Cinchomeronsäure in siedendes Phenylhydrazin (STRACHE, *M.* **11**, 146). — Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Benzol, löslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Geht bei 100—110° in N-Anilino-cinchomeronsäureimid (Syst. No. 3591) über.

Cinchomeronsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase der Apophyllensäure $C_8H_9O_5N = (HO)(CH_3)NC_5H_3(CO_2H)_2$. — $2C_8H_8O_4N\cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. *B.* Man versetzt die Lösung von Apophyllensäure (s. u.) in konz. Salzsäure mit Platinchlorid (ROSER, *A.* **234**, 124). Gelbe Krystalle. F: 235° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Anhydrid, Cinchomeronsäure-methylbetain, Apophyllensäure $C_8H_7O_4N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. Zur Konstitution vgl. KIRPAL, *M.* **24**, 519; MUMM, GOTTSCHALDT, *B.* **55** [1922], 2075; KI., REITER, *A.* **433** [1923], 112. — *B.* Aus Cinchomeronsäure durch Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (ROSER, *A.* **234**, 119) oder durch Behandeln mit Methyljodid und Soda-Lösung (H. MEYER, *M.* **24**, 203). Beim Erhitzen von Cinchomeronsäure-β-methylester (KIRPAL, *M.* **24**, 524; vgl. a. KAAS, *M.* **23**, 686) oder Cinchomeronsäure-γ-methylester (KI., *M.* **23**, 247; vgl. a. KAAS, *M.* **23**, 259) auf 154°. Neben dem Jodmethylat des Cinchomeronsäure-γ-methylesters beim Erhitzen von Cinchomeronsäure-γ-methylester mit Methyljodid und Methanol auf 100° (KAAS, *M.* **23**, 257). Apophyllensäure entsteht aus Cinchomeronsäure-β-methylester-methylbetain (S. 159) durch Kochen mit verd. Salzsäure oder Kalilauge oder durch Schütteln mit Silberoxyd in wäßr. Lösung (KI., *M.* **24**, 524). Beim Erhitzen von Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (RO., *A.* **234**, 118). Beim Erhitzen von Cinchomeronsäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit Methyljodid im Rohr auf 100° und Schütteln des Reaktionsprodukts in wäßr. Lösung mit Silberoxyd (KI., *M.* **23**, 768). Apophyllensäure erhält man aus Kotarnin (Syst. No. 4426) durch Kochen mit verd. Salpetersäure (ANDERSON, *A.* **86**, 196; VONGERICHTEN, *B.* **13**, 1635; KIRPAL, *M.* **24**, 525) oder durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 160—170° und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salpetersäure (KOENIGS, WOLFF, *B.* **29**, 2191; vgl. SKRAUP, PICCOLI, *M.* **23**, 274). Beim Erhitzen von Bromtarkonin (Syst. No. 4427) mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (VO., *A.* **210**, 85). In sehr geringer Menge neben Kotarnin und anderen Produkten beim Kochen von Narkotin (Syst. No. 4475) mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* **50**, 1, 24).

Nadeln oder Prismen (aus heißer wäßriger Lösung oder aus verd. Alkohol); krystallisiert aus kaltgesättigter wäßriger Lösung mit $1H_2O$ (WÖHLER, *A.* **50**, 24; VONGERICHTEN, *B.* **13**, 1635; ROSER, *A.* **234**, 119). Rhombisch bipyramidal (HAUSMANN, *A.* **50**, 24; BRAUNS, *A.* **234**, 120; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 693). Schmilzt und zersetzt sich wasserhaltig bei 219° (RO.), wasserfrei bei 241—242° (VO.), 242° (KIRPAL, *M.* **23**, 768; KOENIGS, WOLFF, *B.* **29**, 2192). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (WÖ.) und Äther (ANDERSON, *A.* **86**, 197). Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer (WÖ.). — Gibt bei der trocknen Destillation Pyridin (VO.). Liefert bei kurzem Kochen mit Phenol Isonicotinsäure-methylbetain (GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, *M.* **24**, 705). Bei Einw. von Natriumamalgam wird Ammoniak entwickelt (VO.). Bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure entsteht N-Methyl-piperidin-β.γ-dicarbonsäure (KOE., WO., *B.* **29**, 2192; vgl. SKRAUP, PICCOLI, *M.* **23**, 274). Beim Erwärmen mit Thionylchlorid bildet sich das (nicht näher beschriebene) Chlormethylat des Cinchomeronsäureanhydrids (KIRPAL, *M.* **23**, 770). Apophyllensäure ist gegen konz. Salzsäure bei 140° beständig; bei 240—250° bildet sich Cinchomeronsäure (VO.). Das Silbersalz gibt beim Behandeln mit Methyljodid und Methanol bei gewöhnlicher Temperatur Cinchomeronsäure-γ-methylester-methylbetain (KI., *M.* **24**, 522). — $AgC_8H_6O_4N$. Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Wasser (ANDERSON, *A.* **86**, 198). — $AgC_8H_6O_4N + AgNO_3$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (A.). Explodiert beim Erhitzen. — $Ba(C_8H_6O_4N)_2$ (bei 120°). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (ROSER, *A.* **234**, 120).

Cinchomeronsäure-β-methylester-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Cinchomeronsäure-β-methylester-methylbetains $C_9H_{11}O_5N = (HO)(CH_3)NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. — Jodid $C_9H_{10}O_4N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchomeronsäure-β-methylester mit

Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (KAAS, *M.* **23**, 258). Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 188°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Methanol.

Anhydrid, Cinchomeronsäure - β - methylester - methylbetain $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot \overset{+}{N}C_5H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Beim Schütteln von Cinchomeronsäure-β-methylester-jodmethylat mit Silberoxyd in Methanol (KIRPAL, *M.* **24**, 523). — Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Methanol + Äther). F: 182° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Wird durch siedende verdünnte Salzsäure, durch Kalilauge oder durch Silberoxyd in wäßr. Lösung in Apophyllensäure übergeführt.

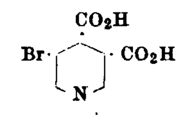
Cinchomeronsäure - γ - methylester - hydroxymethylat, Ammoniumbase des Cinchomeronsäure-γ-methylester-methylbetains $C_9H_{11}O_5N = (HO)(CH_3)NC_5H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. — Jodid $C_9H_{10}O_4N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchomeronsäure-γ-methylester mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (KAAS, *M.* **23**, 257). Mikroskopische Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 223—224°. Schwer löslich in Wasser und Methanol.

Anhydrid, Cinchomeronsäure - γ - methylester - methylbetain $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot \overset{+}{N}C_5H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Beim Schütteln von Cinchomeronsäure-γ-methylester-jodmethylat mit Silberoxyd in Methanol (KIRPAL, *M.* **23**, 769). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Apophyllensäure in Methanol bei Zimmertemperatur (KI., *M.* **24**, 522). Beim Behandeln von Cinchomeronsäureanhydrid mit Methyljodid bei 100° und Schütteln des Reaktionsprodukts mit Silberoxyd in Methanol (KI., *M.* **23**, 769). — Prismen (aus Methanol). Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 218°; leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, fast unlöslich in Äther (KI., *M.* **23**, 769).

Cinchomeronsäure - hydroxyäthylat, Ammoniumbase des Cinchomeronsäure-äthylbetains $C_9H_{11}O_5N = (HO)(C_2H_5)NC_5H_3(CO_2H)_2$. — Chlorid $C_9H_{10}O_4N \cdot Cl$. *B.* Beim Eindunsten der Lösung von Cinchomeronsäure-äthylbetain (s. u.) in verd. Salzsäure im Vakuum (BLUMENFELD, *M.* **16**, 699). Tafeln. F: 214—216° (Zers.).

Anhydrid, Cinchomeronsäure-äthylbetain $C_9H_9O_4N = C_2H_5 \cdot \overset{+}{N}C_5H_3(CO_2H) \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Cinchomeronsäure-diäthylester-jodäthylat mit Silberoxyd (BLUMENFELD, *M.* **16**, 698; vgl. a. RINT, *M.* **18**, 239). — Tafeln (aus Wasser). F: 198° (B.). — $AgC_9H_8O_4N$. Nadeln. F: 170° (Zers.) (B.). Ist hygroskopisch und lichtempfindlich (B.).

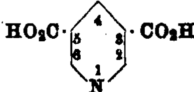
Cinchomeronsäure - diäthylester - hydroxyäthylat $C_{13}H_{19}O_5N = (HO)(C_2H_5)NC_5H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Cinchomeronsäurediäthylester mit Äthyljodid (BLUMENFELD, *M.* **16**, 697). Das Jodid entsteht ferner beim Erhitzen von Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-α.γ-diäthylester (S. 184) mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 110° (RINT, *M.* **18**, 238). — Beim Behandeln des Jodids mit Silberoxyd in wäßr. Lösung bildet sich Cinchomeronsäure-äthylbetain (B.; vgl. a. R.). — $2C_{13}H_{18}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 184—185° (Zers.) (B.), 183—185° (unkorr.) (R.). Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure (B.).



5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(3.4), 5-Brom-cinchomeronsäure $C_7H_4O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. UKAI, *C.* **1931** II, 2330. — *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-isochinolin mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei 50—60° (EDINGER, BOSSUNG, *J. pr.* [2] **43**, 194). — Krystalle (aus Wasser). F: 237°. — $BaC_7H_2O_4NBr$.

x-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-hydroxymethylat, x - Brom - cinchomeronsäure-hydroxymethylat $C_8H_8O_5NBr = (HO)(CH_3)NC_5H_2Br(CO_2H)_2$. — $2C_8H_7O_4BrN \cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Man läßt eine Lösung von x-Brom-apophyllensäure (s. u.) in ziemlich konz. Salzsäure mit Platinchlorid stehen (VONGERICHTEN, *A.* **210**, 93). Orangerote Tafeln (aus Salzsäure).

Anhydrid, x-Brom-apophyllensäure $C_8H_6O_4NBr = CH_3 \cdot \overset{+}{N}C_5H_2Br(CO_2H) \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Beim Behandeln von Bromtarkonin (Syst. No. 4427) bezw. seinem Hydrochlorid mit Bromwasser und Kochen der Reaktions-Lösung (VONGERICHTEN, *A.* **210**, 86, 87, 91). — Nadeln (aus Alkohol + Äther), Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 204—205° (Zers.). Unlöslich in Äther, löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, leichter in angesäuertem Wasser. — Liefert bei weiterer Einw. von Bromwasser x.x-Dibrom-apophyllin (Syst. No. 4427). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200—210° eine Säure vom Schmelzpunkt 199°. — $Ba(C_8H_5O_4NBr)_2$. Nadeln mit $3H_2O$. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol.



6. ***Pyridin-dicarbonsäure-(3.5), Pyridin-β.β'-dicarbonsäure, Dinicotinsäure*** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3.5-Dimethyl-pyridin mit verd. Permanganat-Lösung (DÜRKOPF, GÖTTSCH, *B.* **23**, 1114; AHRENS, GORKOW, *B.* **37**, 2065). Beim Erhitzen von Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) auf 150° (RIEDEL, *B.* **16**, 1613; WEBER, *A.* **241**, 12). Aus Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) durch Erhitzen auf 150° oder durch Kochen mit Eisessig (HANTZSCH, WEISS, *B.* **19**, 286). Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-dinicotinsäure (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Rohr auf 180° (GUTHZEIT, DRESSEL, *A.* **262**, 130). Das Dinitril (s. u.) entsteht bei der Oxydation von 3.5-Dicyan-kollidin (S. 165) mit Kaliumpermanganat und nachfolgendem Erhitzen auf 180°; man verseift es durch Erhitzen mit Kalilauge (v. MEYER, *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 511). — Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser), Prismen (aus Eisessig). F: 322° (GU., DR., *A.* **262**, 131), 323° (Zers.) (WEBER). Ist fast unzersetzt sublimierbar (GU., DR.). Sehr schwer löslich in Wasser (H., WEISS), Äther und Eisessig, leichter in rauchender Salzsäure (GU., DR.). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 389. — Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Nicotinsäure und Kohlendioxyd (H., WEISS; GU., DR.). — Salze: H., WEISS, *B.* **19**, 287. — $Ag_2C_7H_3O_4N$. Niederschlag. Enthält lufttrocken 1—$1^1/_2H_2O$. — $PbC_7H_3O_4N + 2H_2O$. Krystalle. — $C_7H_5O_4N + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° Wasser und Salzsäure vollständig. Wird durch kaltes Wasser zerlegt. — $2C_7H_5O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt.

Dinitril, 3.5-Dicyan-pyridin $C_7H_3N_3 = NC_5H_3(CN)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $2C_7H_3N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 512).

HO_2C · · CO_2H / Cl · N · Cl

2.6-Dichlor-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dichlor-dinicotinsäure $C_7H_3O_4NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 2-Oxy-6-äthoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) erst in der Siedehitze, dann im Rohr bei 240—250° einwirken und behandelt das entstandene Säurechlorid mit Eis (GUTHZEIT, DRESSEL, *A.* **262**, 126). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt bei schnellem Erhitzen gegen 230° (CO_2-Abspaltung). Ziemlich leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Ammoniak. — Wird durch Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei 180° in Dinicotinsäure übergeführt. Beim Kochen mit Wasser wird Chlor durch Hydroxyl ersetzt.

Diäthylester $C_{11}H_{11}O_4NCl_2 = NC_5HCl_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2-Oxy-6-äthoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) bei 240—250° und Behandeln des entstandenen Säurechlorids mit absol. Alkohol (GUTHZEIT, DRESSEL, *A.* **262**, 129). Beim Erhitzen von 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 240—250° (G., *B.* **26**, 2798). — Prismen (aus Äther). F: 75—76°; schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und heißem Ligroin (G., DR.).

2. Dicarbonsäuren $C_8H_7O_4N$.

I. $CH(CO_2H)_2$ / N II. $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ / Cl · · Cl / N · Cl

1. ***γ-Pyridylmalonsäure*** $C_8H_7O_4N$, Formel I.

[2.3.5-Trichlor-pyridyl-(4)]-malonsäure-diäthylester $C_{12}H_{12}O_4NCl_3$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin mit einer alkoh. Lösung von Natrium-malonester (SELL, DOOTSON, *Soc.* **83**, 398). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63—64° (unkorr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen. — Liefert mit 80%iger Schwefelsäure bei kurzem Kochen oder beim Erwärmen auf dem Wasserbad [2.3.5-Trichlor-pyridyl-(4)]-essigsäure. — $KC_{12}H_{11}O_4NCl_3$. Krystalle.

$HO_2C \cdot CH_2$ · / N · CO_2H

2. ***Pyridin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(5), Pyridin-α-carbonsäure-β'-essigsäure*** $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LADENBURG, *A.* **247**, 41, 42. — *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin (Bd. XX, S. 248) mit Chromsäure + Schwefelsäure (WYSCHNEGRADSKI, *B.* **12**, 1507). — Prismen (aus Wasser). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (W.). — Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes erhält man 3-Methyl-pyridin und geringe Mengen Pyridin (W.). — Gibt mit Ferrosulfat-Lösung eine rötlichgelbe Färbung (W.). — Calciumsalz. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W.).

3. ***4-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 4-Methyl-chinolinsäure, γ-Picolin-α.β-dicarbonsäure, Lepidinsäure*** $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 4-Methyl-chinolin mit Kaliumpermanganat-Lösung bei 40—50° (KOENIGS, *B.* **12**, 983; **13**, 912 Anm. 2; **14**, 103; HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* **13**, 1640; *R.* **2**, 12, 14). Beim Kochen von 6-Chlor-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) mit Jodwasserstoffsäure, Phosphor und Kaliumjodid (BESTHORN, BYVANCK, *B.* **31**, 801). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Rhombisch (K., *B.* **14**, 104; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 694). F: 186° (Zers.) (K., *B.* **14**, 104), 180° bis 185° (Zers.) (H., v. D., *B.* **13**, 1640; **14**, 645; *R.* **2**, 15). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (H., v. D., *B.* **14**, 645; *R.* **2**, 15); 1 Tl. löst sich bei 10° in 118 Tln. Wasser (H., v. D., *R.* **2**, 15). — Bei mehrstündigem Erhitzen auf 160—170° (H., v. D., *B.* **14**, 645; *R.* **2**, 21) oder beim Erhitzen mit Eisessig (H., v. D., *R.* **2**, 21) entsteht 4-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3). Bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung erhält man Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) (H., v. D., *B.* **13**, 1640; *R.* **2**, 18). — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrosulfat eine gelbe Färbung (K., *B.* **14**, 104; H., v. D., *B.* **14**, 645). — $KC_8H_6O_4N + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther) (H., v. D., *B.* **14**, 645; *R.* **2**, 17). — $KC_8H_6O_4N + 3H_2O$. Krystalle (H., v. D., *B.* **14**, 645; *R.* **2**, 17). — $Ag_2C_8H_5O_4N + H_2O$. Krystallpulver (H., v. D., *B.* **14**, 645; *R.* **2**, 18; vgl. K., *B.* **14**, 104).

6-Chlor-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 6-Chlor-4-methyl-chinolinsäure, 6-Chlor-lepidinsäure $C_8H_6O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-7(?)-oxy-4-methyl-chinolin (Bd. XXI, S. 109) mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge bei Zimmertemperatur (BESTHORN, BYVANCK, *B.* **31**, 800). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 183—184° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Phosphor und Kaliumjodid 4-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3). — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrosulfat eine gelbe Färbung. Mit Ferrichlorid entsteht nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag.

4. ***5(oder 3)-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3 oder 2.5), β-Picolin-α'.β'(oder α.β')-dicarbonsäure*** $C_8H_7O_4N$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. DÜRKOPF, GÖTTSCH, *B.* **23**, 1111. — *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin mit verd. Kaliumpermanganat-Lösung (D., SCHLAUGK, *B.* **21**, 834; D., G., *B.* **23**, 688). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 223°, bei schnellem Erhitzen bei 223—239°; schwer löslich in heißem Wasser (D., G., *B.* **23**, 688). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäure + Essigsäureanhydrid auf 225° 5-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3) (S. 50) (D., G., *B.* **23**, 1111).

5. ***2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2-Methyl-dinicotinsäure, α-Picolin-β.β'-dicarbonsäure*** $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) auf 150° (WEBER, *A.* **241**, 9). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser); wird bei 130° wasserfrei; F: 245—250° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser (W.). Starke Säure; elektrisches Leitvermögen in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 391. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) (W.). — $PbC_8H_5O_4N + 2H_2O$. Krystallinisch (W.). — $C_8H_7O_4N + HCl +$ ca. $1,5H_2O$. Krystalle (aus konz. Salzsäure) (W.).

6. ***6-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.4), α-Picolin-γ.α'-dicarbonsäure, Uvitoninsäure*** $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Brenztraubensäure in Wasser mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbad (BÖTTINGER, *A.* **188**, 330; **208**, 138; *B.* **13**, 2032; DE JONG, *R.* **23**, 136). Beim Kochen einer wäßr. Lösung von brenztraubensaurem Ammonium (DE J.). Aus 2.4.6-Trimethyl-pyridin oder 2.6-Dimethyl-4-äthyl-pyridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (ALTAR, *A.* **237**, 191, 194). — Krystalle (aus Wasser). F: 274° (Zers.) (A.; DE J.), 282° (Zers.) (B., *B.* **13**, 2048 Anm.). Leicht löslich in heißem Anilin, Eisessig und Phenol, schwer in siedendem Chloroform und Amylalkohol, unlöslich in siedendem Benzol und Schwefelkohlenstoff (B., *B.* **13**, 2033), sehr schwer löslich in kaltem Wasser (B., *A.* **208**, 138; A.); löslich in Ammoniak, Salzsäure (A.) und in konz. Schwefelsäure (B., *B.* **13**, 2033). — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(4) (B., *B.* **14**, 67; A., *A.* **237**, 201). Gibt bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes mit Natronkalk 2-Methyl-pyridin (B., *B.* **13**, 2034). Bei der Oxydation mit siedender alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung oder mit Chromsäure + Schwefelsäure entsteht Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6) (B., *B.* **13**, 2048; *A.* **229**, 248). Beim Schütteln der wäßr. Lösung mit Brom erhält man Ameisensäure, Kohlendioxyd, Bromoform, Bromal und andere Produkte (B., *B.* **17**, 144). Starke Salpetersäure wirkt auch beim Kochen nicht ein; Verhalten gegen salpetrige Säure: B., *A.* **188**, 334. Verhalten beim Schmelzen mit Kalium-

hydroxyd: B., *A.* **188**, 335. — 6-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.4) gibt mit Ferrosulfat in wäßr. Lösung eine gelbrote Färbung (B., *B.* **13**, 2049 Anm.). — Wirkt stark antiseptisch (B., *B.* **14**, 70).

$NH_4C_8H_6O_4N + (NH_4)_2C_8H_5O_4N$. Krystalle (aus kaltem Wasser). F: 255° (Zers.) (DE JONG, *R.* **23**, 137). — $Na_2C_8H_5O_4N + 6H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $5H_2O$ (DE J.). — $CuC_8H_5O_4N + 3{,}5$ bis $4H_2O$. Bläulichgrüner, krystallinischer Niederschlag (ALTAR, *A.* **237**, 193, 199; DE J.). — $Cu(C_8H_6O_4N)_2 + 2CuO + 9H_2O$ (A., *A.* **237**, 199). — $CaC_8H_5O_4N + 4H_2O$. Prismen. Wird bei 130° wasserfrei (A., *A.* **237**, 195; vgl. BÖTTINGER, *A.* **188**, 333). — $CaC_8H_5O_4N + 6H_2O$. Amorph (A., *A.* **237**, 193). Verliert bei 130° $4H_2O$. — $BaC_8H_5O_4N + 2H_2O$. Nadeln (B., *A.* **188**, 332; A., *A.* **237**, 192). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (B.).

7. ***4-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 4-Methyl-dinicotinsäure, γ-Picolin-β.β'-dicarbonsäure*** $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) mit Eisessig auf 130° (WOLFF, *A.* **322**, 377). — Nädelchen (aus Wasser). Wird bei 250° gelb und schmilzt, rasch erhitzt, bei 282—284° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Chloroform, ziemlich schwer in Wasser und Alkohol, leicht in Salzsäure.

[Formel: CH_3; HO_2C · · CO_2H; N]

3. Dicarbonsäuren $C_9H_9O_4N$.

1. ***4-Äthyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 4-Äthyl-dinicotinsäure*** $C_9H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, *J. pr.* [2] **107** [1924], 154; Ж. **54** [1924], 434. — *B.* Bei der Oxydation von 3.5-Dimethyl-4-äthyl-pyridin mit Kaliumpermanganat (DÜRKOPF, GÖTTSCH, *B.* **23**, 693, 1112). — Gelbliche Nadeln. F: 258° (D., G.).

[Formel: C_2H_5; HO_2C · · CO_2H; N]

2. ***2.4-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.4-Dimethyl-dinicotinsäure, α.γ-Lutidin-β.β'-dicarbonsäure*** $C_9H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) beim Erhitzen für sich auf 175° (WEBER, *A.* **241**, 20), beim Erhitzen mit Wasser auf 170° (WOLFF, *A.* **322**, 375) oder beim Kochen mit Isovaleriansäure oder Phenol (KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1336). — Prismen (aus Wasser). Wird bei 130° wasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 254—255° (WE.), 256° (K., M.), 260° (WO.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Chloroform (WO.). Starke Säure; elektrisches Leitvermögen in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 392. — Liefert beim Destillieren (WO.) oder besser beim Erhitzen mit Silberpulver im Kohlendioxyd-Strom (K., M.) 2.4-Dimethyl-pyridin. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung 4-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) (S. 186) und Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.5) (S. 188) (WE.). — $PbC_9H_7O_4N$. Krystallinisch (WE.). — $C_9H_9O_4N + HCl + 0{,}5$ bis $1H_2O$. Nädelchen. Verliert bei 140° Wasser und Chlorwasserstoff; wird durch Wasser in die Komponenten gespalten (WE.). — $2C_9H_9O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln. Schmilzt oberhalb 300°; leicht löslich in Wasser unter Hydrolyse (WE.).

[Formel: CH_3; HO_2C · · CO_2H; N · CH_3]

3. ***4.6 (oder 2.4)-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3 oder 3.6), α.γ-Lutidin-α'.β' (oder β.α')-dicarbonsäure*** $C_9H_9O_4N$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Kollidin-carbonsäure-(3) mit 2 Mol Kaliumpermanganat (MICHAEL, *A.* **225**, 136). — Prismen mit $1{,}5H_2O$ (aus Wasser). Wird über Schwefelsäure wasserfrei und schmilzt dann bei 245°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — $MgC_9H_7O_4N + 3H_2O$. Krystallinisch. — $CaC_9H_7O_4N$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — $2C_9H_9O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Rotgelbe Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei, schmilzt nicht bis 290°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

[Formel I: CH_3; · CO_2H; CH_3 · N · CO_2H — Formel II: CH_3; · CO_2H; HO_2C · N · CH_3]

4. ***2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-dinicotinsäure, α.α'-Lutidin-β.β'-dicarbonsäure*** $C_9H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 146) mit alkoh. Kalilauge (SCHIFF, PROSIO, *G.* **25** II, 76, 78). Aus 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 163) beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (ENGELMANN, *A.* **231**, 51; MOHR, SCHNEIDER,

[Formel: HO_2C · · CO_2H; CH_3 · N · CH_3]

J. pr. [2] **69**, 250). — Nadeln (aus Wasser). F: 316° (WEBER, *A.* **241**, 31), ca. 315—320° (unkorr.) (M., SOHN.). 1 g löst sich in ca. 3300 g Wasser bei Zimmertemperatur, in ca. 97 g bis 98 g siedendem Wasser und in 150—160 g siedendem absolutem Alkohol (M., SOHN., *J. pr.* [2] **69**, 252, 254); sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Äther; leicht löslich in Alkalilaugen und Salzsäure (E.; SCH., PR.). Starke Säure; elektrisches Leitvermögen in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 391. — Liefert beim Erhitzen im Wasserstoffstrom 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) und etwas 2.6-Dimethyl-pyridin (WEISS, *B.* **19**, 1308). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kalk entsteht 2.6-Dimethyl-pyridin (E.). Das Kaliumsalz gibt beim Oxydieren mit 2 Mol Kaliumpermanganat 6-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) (S. 187) (WEBER, *A.* **241**, 6), mit 4 Mol Kaliumpermanganat Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) (HANTZSCH, WEISS, *B.* **19**, 284). — Kaliumsalz. Nadeln (aus Wasser) (E.). — $BaC_9H_7O_4N + 2H_2O$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser (E.). — $PbC_9H_7O_4N + 2H_2O$. Prismen (E.). — $C_9H_9O_4N + HCl + 2H_2O$. Prismen (E.; SCH., PR.).

2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-monoäthylester $C_{11}H_{13}O_4N = NC_5H(CH_3)_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit 1 Mol alkoh. Kalilauge (WEISS, *B.* **19**, 1306). Entsteht neben 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Behandeln von 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 146) mit heißer verdünnter Salzsäure (GRIESS, HARROW, *B.* **21**, 2743). — Nadeln (aus Wasser). F: 131°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W.; GR., H.). — Liefert beim Erhitzen 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (W.). — $C_{11}H_{13}O_4N + HCl + 2H_2O$. Säulen. F: 90°; sehr leicht löslich in Wasser (W.).

2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = NC_5H(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von Methenyl-bis-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 849), Ammoniumacetat und Eisessig (CLAISEN, *A.* **297**, 39; Höchster Farbw., D. R. P. 79863; *Frdl.* **4**, 1134). Beim Kochen von α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 878) mit β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) (CL.). Entsteht aus 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Erhitzen mit Palladiumschwarz auf 200—265° (KNOEVENAGEL, FUCHS, *B.* **35**, 1789; **36**, 2848), beim Behandeln mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (KN., F., *B.* **35**, 1792; **36**, 2852; vgl. SCHIFF, PROSIO, *G.* **25** II, 80), beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (GRIESS, HARROW, *B.* **21**, 2743), beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Stickoxyden (GR., H.; MOHR, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **69**, 247) oder beim Behandeln mit Salpetersäure (SCHI., PR.; M., SOHN.). Entsteht neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester oder 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 440). Beim Einleiten von Stickoxyden in eine alkoh. Lösung von 2.6-Dimethyl-4-isopropyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (ENGELMANN, *A.* **231**, 50) oder von 2.6-Dimethyl-4-benzyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (JEANRENAUD, *B.* **21**, 1784). Entsteht neben 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Erhitzen von 1 Tl. Hexamethylentetramin mit 5 Tln. Acetessigester und 5 Tln. Zinkchlorid im Rohr auf 100° (GR., H., *B.* **21**, 2740).

Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Äther). F: 72° (SCHIFF, PROSIO, *G.* **25** II, 78; GRIESS, HARROW, *B.* **21**, 2743), 73° (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 440; ENGELMANN, *A.* **231**, 50), 75—76° (KNOEVENAGEL, *A.* **281**, 96). $Kp_{13,5}$: 177,9° (korr.); Kp_{40}: 207,9° (korr.) (MOHR, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **69**, 249); Kp: 301—302° (E.), 300—305° (GU., GR.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, Chloroform, Petroläther und Benzol, unlöslich in Wasser (E.); löslich in ca. 18 Tln. Petroläther bei 17° (KN., FUCHS, *B.* **35**, 1796); löslich in verd. Schwefelsäure (CLAISEN, *A.* **297**, 39). — Beim Erhitzen mit Palladiumschwarz zum Sieden erhält man 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, Kohlendioxyd und Äthylen (KN., F., *B.* **36**, 2856). — $C_{13}H_{17}O_4N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Alkohol) (GR., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 197° (KN., F., *B.* **35**, 1799). — Pikrat $C_{13}H_{17}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 118—119° (SCHI., PR.), 119—120° (KN., F., *B.* **35**, 1793). Fast unlöslich in kaltem Alkohol (SCHI., PR.).

2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dimethyl-3.5-dicyan-pyridin $C_9H_7N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CN)_2$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine alkoh. Suspension von 2.6-Dimethyl-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin (v. MEYER, *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 509). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112°. Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure. — $2C_9H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dihydrazid $C_9H_{13}O_2N_5 = NC_5H(CH_3)_2(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch 12—15-stündiges Kochen des Diäthylesters (s. o.) mit Hydrazinhydrat (MOHR, *B.* **33**, 1115). — Wasserfreie Prismen (aus Alkohol), Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 227—229° (geringe Zers.). Schwer löslich in siedendem Ligroin, Chloroform, Äther und Benzol. 100 g Alkohol lösen bei Siedetemperatur

ca. 4 g, 100 g Wasser lösen bei 18° ca. 9 g wasserfreie Verbindung. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung schnell bei Zimmertemperatur, FEHLINGsche Lösung erst beim Kochen. — $C_9H_{13}O_2N_5 + 3HCl + H_2O$. F: 251° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol und Äther.

2.6 - Dimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - bis - isopropylidenhydrazid $C_{15}H_{21}O_2N_5 = NC_5H(CH_3)_2[CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Schütteln des Dihydrazids (S. 163) mit Aceton und Wasser (M., *B.* **33**, 1117). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Niederschlag. F: 298° (Zers.). Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2.6 - Dimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - bis - benzalhydrazid $C_{23}H_{21}O_2N_5 = NC_5H(CH_3)_2(CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln des Dihydrazids (S. 163) mit Benzaldehyd und Wasser (M., *B.* **33**, 1117). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich.

2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diazid $C_9H_7O_2N_7 = NC_5H(CH_3)_2(CO\cdot N_3)_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid (S. 163) und Natriumnitrit in 1n-Salzsäure bei 0° bis +5° (M., *B.* **33**, 1117). — Pulver. Verpufft bei 79—80°. — Beim Erwärmen mit Alkohol entsteht 3.5-Bis-carbäthoxyamino-2.6-dimethyl-pyridin (Syst. No. 3406).

4 - Chlor - 2.6 - dimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.5), 4-Chlor-2.6-dimethyl-dinicotinsäure, γ-Chlor-α.α'-lutidin-β.β'-dicarbonsäure $C_9H_8O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (S. 270) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 140° (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20**, 164). — Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei 217° und schmilzt bei 224° (C., E.). — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 130° 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (MARCKWALD, *B.* **27**, 1323).

(Formel: Cl; HO_2C, CO_2H; CH_3, N, CH_3)

4. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{11}O_4N$.

1. ***4-Methyl-5-äthyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 4-Methyl-5-äthyl-chinolinsäure*** $C_{10}H_{11}O_4N$, Formel I.

(Formel I: CH_3; C_2H_5, CO_2H; N, CO_2H — Formel II: CH_3; C_2H_5, CO_2H; Cl, N, CO_2H)

6-Chlor-4-methyl-5-äthyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 6-Chlor-4-methyl-5-äthyl-chinolinsäure $C_{10}H_{10}O_4NCl$, Formel II. *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-7(?)-oxy-4-methyl-3-äthyl-chinolin (Bd. XXI, S. 120) mit schwach alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (BYVANCK, *B.* **31**, 2152). — Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrosulfat eine gelbe Färbung, mit Ferrichlorid eine gelbliche Trübung.

2. ***4.5.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 4.5.6-Trimethyl-chinolinsäure*** $C_{10}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5.6-Trimethyl-2-oxymethyl-nicotinsäure (S. 223) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (WOLFF, *A.* **322**, 371). — Wasserfreie Krystalle (aus Alkohol), Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 194—195° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser. — Beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Wasser auf 160—170° entsteht 2.3.4-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(5) (S. 54). Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) (S. 187).

(Formel: CH_3; CH_3, CO_2H; CH_3, N, CO_2H)

3. ***2.4.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.4.6-Trimethyl-dinicotinsäure, Kollidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{10}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt 1.4-Dihydrokollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol und leitet unter schwacher Kühlung solange nitrose Gase ein, bis eine Probe des Reaktionsgemisches sich in verd. Salzsäure klar auflöst; der entstandene Kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester wird durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad verseift (HANTZSCH, *A.* **215**, 21, 26; vgl. L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Aufl. von H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1930], S. 348; E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 10. Aufl. [Braunschweig 1922], S. 30). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; sehr schwer löslich in Alkohol und Äther (H.). — Liefert beim Erhitzen für sich (MICHAEL, *A.* **225**, 122) oder besser im Gemisch mit Silberpulver (KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1336) 2.4.6-Trimethyl-pyridin-carbon-

(Formel: CH_3; HO_2C, CO_2H; CH_3, N, CH_3)

säure-(3). Beim Erhitzen des Calciumsalzes oder besser eines Alkalisalzes der Kollidindicarbonsäure-(3.5) mit gelöschtem Kalk oder Natronkalk entsteht 2.4.6-Trimethyl-pyridin (H., *A.* **215**, 32; K., Me., *B.* **37**, 1335). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man je nach den Bedingungen 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) (S. 187), 4-Methyl-pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) (S. 189) und Pyridin-pentacarbonsäure (S. 190) (H., *A.* **215**, 52; Weber, *A.* **241**, 15, 20). Reagiert mit Brom weder in saurer noch in alkal. Lösung; bei der Einw. von Brom auf die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes entsteht 3.5-Dibrom-2.4.6-trimethyl-pyridin (Bd. XX, S. 252) (Pfeiffer, *B.* **20**, 1345). — $K_2C_{10}H_9O_4N$. Zerfließliche Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (H.). — $Ag_2C_{10}H_9O_4N$. Niederschlag (H.). — $MgC_{10}H_9O_4N + 1,5$ bis $2H_2O$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — $CaC_{10}H_9O_4N + H_2O$. Nadeln (H.). — $BaC_{10}H_9O_4N + 3H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (H.). — $C_{10}H_{11}O_4N + HCl + 2H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (H.). — $2C_{10}H_{11}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinische Masse. Etwas leichter löslich in Wasser als das salzsaure Salz (H.).

2.4.6 - Trimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - dimethylester $C_{12}H_{15}O_4N = NC_5(CH_3)_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (Hantzsch, *B.* **16**, 1947). — Nadeln (aus Wasser). F: 82°; Kp: 285—287° (H.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1460,3 kcal/Mol (Stohmann, *Ph. Ch.* **10**, 421). — $C_{12}H_{15}O_4N + HCl + 2H_2O$. Prismen. F: 99,5°; verliert über H_2SO_4 alles Wasser und schmilzt dann bei 142° (H.). — Nitrat. F: 104°; zersetzt sich oberhalb 120° (H.). — $C_{12}H_{15}O_4N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 103—105°; zersetzt sich oberhalb 180° (H.). — $2C_{12}H_{15}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen. F: 200° (Zers.) (H.).

2.4.6 - Trimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - monoäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = NC_5(CH_3)_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht den Diäthylester (s. u.) mit 1 Mol alkoh. Kalilauge (Michael, *A.* **225**, 124). — Nadeln (aus Alkohol). Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Verwittert an der Luft. Schmilzt wasserfrei bei 157°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2.4.6-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester. — $Cu(C_{12}H_{14}O_4N)_2$. Violettes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser. — $AgC_{12}H_{14}O_4N + C_{12}H_{15}O_4N + H_2O$. Prismen. — $Ca(C_{12}H_{14}O_4N)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Ba(C_{12}H_{14}O_4N)_2$. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit $3H_2O$, aus verd. Alkohol mit $1H_2O$. In kaltem Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz; unlöslich in Alkohol. — $Zn(C_{12}H_{14}O_4N)_2 + 5H_2O$. Nadeln oder Prismen. Verwittert an der Luft. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Cd(C_{12}H_{14}O_4N)_2 + 4H_2O$. Prismen. — $C_{12}H_{15}O_4N + HCl$. Würfel (aus Alkohol). F: 178° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $2C_{12}H_{15}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Tafeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol); Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 219° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wasser.

2.4.6 - Trimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = NC_5(CH_3)_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* S. 164 bei der Säure. — Hellgelbe Flüssigkeit; riecht angenehm, schmeckt brennend. Kp: 308—310°; D^{15}: 1,087; leicht löslich in verd. Mineralsäuren (Hantzsch, *A.* **215**, 22). Ultraviolettes Fluorescenzspektrum: Ley, v. Engelhardt, *B.* **41**, 2991. — $C_{14}H_{19}O_4N + HCl$. Sehr hygroskopische Krystallmasse (H.). — $C_{14}H_{19}O_4N + HI$. Fast farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 170—173° (Zers.); leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (H.). — $C_{14}H_{19}O_4N + HI + 3I$. Violettschwarze Pyramiden (H.); monoklin prismatische Tafeln (Beckenkamp, *Z. Kr.* **33**, 603; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 694). — $C_{14}H_{19}O_4N + HNO_3$. Nadeln. F: 92°; zersetzt sich heftig bei 122°; äußerst leicht löslich in Wasser (H.). — $2C_{14}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Tafeln. F: 184°; leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (H.).

2.4.6 - Trimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - dinitril, 3.5 - Dicyan - kollidin $C_{10}H_9N_3 = NC_5(CH_3)_3(CN)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin beim Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure (v. Meyer, *C.* **1908 II**, 593; *J. pr.* [2] **78**, 511). — Schuppen (aus Wasser). F: 111°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat und nachfolgenden Erhitzen auf 180° 3.5-Dicyan-pyridin. Läßt sich durch heiße alkoholische Kalilauge oder heiße konzentrierte Salzsäure nicht verseifen. — Chromat. Gelbe Blättchen. — Pikrat. Gelbe Tafeln.

2.4.6 - Trimethyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - diäthylester - hydroxymethylat $C_{15}H_{23}O_5N = (HO)(CH_3)NC_5(CH_3)_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von 2.4.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Methyljodid im Rohr auf 120° (Hantzsch, *A.* **215**, 25; *B.* **17**, 1020). — Chlorid $C_{15}H_{22}O_4N \cdot Cl$. Krystalle (Ha.). — Jodid $C_{15}H_{22}O_4N \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: ca. 140°; äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; reagiert sauer (Ha.). Wird aus wäßr.

Lösung durch verd. Natronlauge unverändert gefällt, beim Behandeln mit konz. Kalilauge dagegen entsteht 1.2.4-Trimethyl-5-acetyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3367) (HA.; vgl. MUMM, HINGST, *B.* **56** [1923], 2307; M., *A.* **443** [1925], 279). — $2C_{15}H_{22}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Löslich in Wasser und heißem Alkohol (HA.).

5. 2.6-Dimethyl-4-äthyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-äthyl-dinicotinsäure $C_{11}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Suspension von 2.6-Dimethyl-4-äthyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und nachfolgenden Verseifen des entstandenen Diäthylesters mit überschüssiger konzentrierter alkoholischer Kalilauge im Rohr bei 100° (ENGELMANN, *A.* **231**, 40, 41). — Bitter schmeckende Prismen. F: 289—290° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol; leicht löslich in heißer Salzsäure. — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk im Wasserstoffstrom 2.6-Dimethyl-4-äthyl-pyridin. Das Kaliumsalz gibt mit wäßr. Ferrichlorid-Lösung eine dunkelrote Färbung. — Kaliumsalz. Fast farblose, hygroskopische Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $BaC_{11}H_{11}O_4N + 3H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{11}H_{13}O_4N + HCl + H_2O$. Prismen.

C_2H_5 / HO_2C · · CO_2H / CH_3 · N · CH_3

Diäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = NC_5(CH_3)_2(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 305—308° (E., *A.* **231**, 40). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — $2C_{15}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen (aus Alkohol). F: 139°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser.

6. 2.6-Dimethyl-4-propyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-propyl-dinicotinsäure $C_{12}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In eine alkoh. Suspension von 2.6-Dimethyl-4-propyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester leitet man nitrose Gase ein und verseift den entstandenen Diäthylester durch nacheinanderfolgendes Kochen mit alkoh. Kalilauge und konzentrierter wäßriger Kalilauge (JAECKLE, *A.* **246**, 35, 36). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 211—212°, wasserfrei bei 247°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk 2.6-Dimethyl-4-propyl-pyridin.

$CH_2\cdot C_2H_5$ / HO_2C · · CO_2H / CH_3 · N · CH_3

Diäthylester $C_{16}H_{23}O_4N = NC_5(CH_3)_2(CH_2\cdot C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliches Öl. $Kp_{714,5}$: 308° (J., *A.* **246**, 36). — $2C_{16}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. F: 187°.

7. 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-dinicotinsäure $C_{13}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet nitrose Gase in ein Gemisch aus 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Alkohol ein und verseift den entstandenen 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge zum Monoäthylester und diesen durch Kochen mit konzentrierter wäßriger Kalilauge zur freien Säure (ENGELMANN, *A.* **231**, 57, 62). — Monokline Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 273° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser; löslich in Salzsäure. — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk 2.6-Dimethyl-4-isobutyl-pyridin. — $CaC_{13}H_{15}O_4N + 3H_2O$. Pyramiden. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{13}H_{15}O_4N + 5H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{17}O_4N + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

$CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ / HO_2C · · CO_2H / CH_3 · N · CH_3

Monoäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = NC_5(CH_3)_2[CH_2\cdot CH(CH_3)_2](CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Wasser). F: 135°; zersetzt sich oberhalb 230° (E., *A.* **231**, 61). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_{15}H_{20}O_4N)_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_{15}H_{20}O_4N)_2 + 5H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{21}O_4N + HCl + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Diäthylester $C_{17}H_{25}O_4N = NC_5(CH_3)_2[CH_2\cdot CH(CH_3)_2](CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der freien Säure. — Schwach und angenehm riechendes Öl. Kp: 312—318° (E., *A.* **231**, 59). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{25}O_4N + HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_{17}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 207—208° (Zers.).

8. **2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-dinicotinsäure** $C_{15}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in ein Gemisch aus 2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Alkohol in der Wärme und Verseifen des entstandenen Diäthylesters durch nacheinanderfolgendes Kochen mit alkoholischer und wäßriger Kalilauge (Jaeckle, *A.* **246**, 39). — Das rote Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk 2.6-Dimethyl-4-n-hexyl-pyridin. — $PbC_{15}H_{19}O_4N + 1{,}5H_2O$.

$CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$; HO_2C, CO_2H; CH_3, N, CH_3

Diäthylester $C_{19}H_{29}O_4N = NC_5(CH_3)_2([CH_2]_5 \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbbraunes Öl (J., *A.* **246**, 40). — $2C_{19}H_{29}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangefarbene Blättchen. F: 141°.

9. **2.6-Dimethyl-4-n-tridecyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-n-tridecyl-dinicotinsäure** $C_{22}H_{35}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine schwach erwärmte alkoholische Lösung von 2.6-Dimethyl-4-n-tridecyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und nacheinanderfolgenden Erwärmen des entstandenen Diäthylesters mit alkoholischer und wäßriger Kalilauge (Krafft, Mai, *B.* **22**, 1758). — Das salzsaure Salz liefert beim Erhitzen mit Natronkalk 2.6-Dimethyl-4-n-tridecyl-pyridin. — $C_{22}H_{35}O_4N + HCl$. Krystallpulver. Beginnt bei 100° sich zu zersetzen. Sehr leicht löslich in Alkohol.

$CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$; HO_2C, CO_2H; CH_3, N, CH_3

Diäthylester $C_{26}H_{43}O_4N = NC_5(CH_3)_2(CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliches Öl. Erstarrt nicht in Kältemischung (Kr., M., *B.* **22**, 1758). Kp_{10}: 265°. Löslich in Äther. — $C_{26}H_{43}O_4N + HCl$. Nadeln.

4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$.

2.6-Dimethyl-4-phenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-phenyl-hexahydrodinicotinsäure $C_{15}H_{19}O_4N$ =

$HO_2C \cdot HC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$
$CH_3 \cdot HC$——NH——$CH \cdot CH_3$

. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit überschüssigem Natrium in Amylalkohol (Kirchner, *B.* **25**, 2789). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. — Kupfersalz. Grün, amorph. Zersetzt sich bei 280°. Unlöslich in Wasser. — Silbersalz. Hellgelb, amorph. F: 220° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 92° und zersetzt sich wasserfrei bei 258°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $HgC_{15}H_{17}O_4N$. F: 136°. — $C_{15}H_{19}O_4N + HCl + H_2O$. Nadeln (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 275° bis 280°. Sehr leicht löslich in Wasser.

1.2.6-Trimethyl-4-phenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester $C_{18}H_{25}O_4N$ =

$CH_3 \cdot O_2C \cdot HC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot HC$—$N(CH_3)$—$CH \cdot CH_3$

. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus dem Natriumsalz der 2.6-Dimethyl-4-phenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) und überschüssigem Methyljodid (Kirchner, *B.* **25**, 2790). — $C_{18}H_{25}O_4N + HCl + AuCl_3$. Hellgelb, amorph. F: 68°. — $2C_{18}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Amorph. F: 185° (Zers.). Leicht löslich in Salzsäure.

1-Äthyl-2.6-dimethyl-4-phenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{21}H_{31}O_4N$ =

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
$CH_3 \cdot HC \cdot N(C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_3$

. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus dem Silbersalz der 2.6-Dimethyl-4-phenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) und Äthyljodid in siedendem Alkohol (Kirchner, *B.* **25**, 2791). — Chloroaurat. Würfel (aus alkoh. Salzsäure). F: 164°. — $2C_{21}H_{31}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt bei 165°, zersetzt sich bei 180°.

1-Nitroso-2.6-dimethyl-4-phenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{15}H_{18}O_5N_2$ =

$HO_2C \cdot HC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$
$CH_3 \cdot HC$—$N(NO)$—$CH \cdot CH_3$

. Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (Zers.) (Kirchner, *B.* **25**, 2789). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser.

5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

1. Dicarbonsäuren $C_{10}H_7O_4N$.

1. *Indol-dicarbonsäure-(2.3), Indol-α.β-dicarbonsäure* $C_{10}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel.

N-Methyl-indol-α.β-dicarbonsäure $C_{11}H_9O_4N$ = $C_6H_4<^{C(CO_2H)}_{N(CH_3)}>C \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Monoäthylesters (s. u.) durch Erhitzen mit wäßr. Kalilauge (REIF, *B.* **42**, 3039). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: ca. 218° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Chloroform. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt N-Methyl-indol. Geht beim Erwärmen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid in N-Methyl-indol-α.β-dicarbonsäureanhydrid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4298) über. — Gibt keine Fichtenspan-Reaktion.

N-Methyl-indol-α.β-dicarbonsäure-monoäthylester $C_{13}H_{13}O_4N$ = $CH_3 \cdot NC_8H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen des Diäthylesters (s. u.) mit 20%iger alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (REIF, *B.* **42**, 3039). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 158° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Äther und Petroläther. — Kaliumsalz. Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol.

N-Methyl-indol-α.β-dicarbonsäure-diäthylester $C_{15}H_{17}O_4N$ = $CH_3 \cdot NC_8H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalessigsäure-diäthylester-methylphenylhydrazon (Bd. XV, S. 375) mit Zinkchlorid auf ca. 125° (REIF, *B.* **42**, 3038). — Fäkalartig riechendes Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N-Methyl-indol-α.β-dicarbonsäure-dichlorid $C_{11}H_7O_2NCl_2$ = $CH_3 \cdot NC_8H_4(COCl)_2$. *B.* Aus N-Methyl-indol-α.β-dicarbonsäure und 2 Mol Phosphorpentachlorid in Petroläther (REIF, *B.* **42**, 3040). — Nadeln (aus Benzol). Färbt sich von 82° an gelb und schmilzt bei etwas höherer Temperatur. Schwer löslich in Petroläther.

N-Methyl-indol-α.β-dicarbonsäure-monoamid $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot NC_8H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine Lösung von N-Methyl-indol-α.β-dicarbonsäureanhydrid (Syst. No. 4298) in heißem Benzol



(REIF, *B.* **42**, 3043). — Prismen (durch Ansäuern alkal. Lösungen). F: ca. 204° (korr.; Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther. Leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak. — Gibt mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung die Verbindung $C_{11}H_8O_3N_2$ (Formel I oder II; Syst. No. 4566). — $NH_4C_{11}H_9O_3N_2$. Leicht löslich in Wasser.

N-Methyl-indol-α.β-dicarbonsäure-äthylester-amid $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot NC_8H_4(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung des Monoäthylesters (s. o.) mit Phosphorpentachlorid in Petroläther bei 40° und Behandlung des entstandenen Äthylester-chlorids mit kaltem wäßrigem Ammoniak (REIF, *B.* **42**, 3042). — Nadeln (aus Benzol oder Petroläther). F: 201° (korr.; geringe Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Petroläther, leicht in warmem Benzol, Chloroform und Alkohol. Löslich in heißen verdünnten Säuren und Alkalien.

N-Methyl-indol-α.β-dicarbonsäure-diamid $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot NC_8H_4(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid (s. o.) und äther. Ammoniak-Lösung in der Kälte (REIF, *B.* **42**, 3041). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: ca. 267° (korr.; geringe Zers.). Löslich in ca. 300 Tln. heißem Wasser. Fast unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol. Ziemlich leicht löslich in Säuren.

2. *Indol-dicarbonsäure-(2.4 oder 2.6)* $C_{10}H_7O_4N$, Formel III oder IV [1]). *B.* Der Monoäthylester (S. 169) entsteht neben anderen Produkten bei kurzem Erhitzen von Brenztraubensäureäthylester-[3-carbäthoxy-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 630) mit Zinkchlorid auf 215—220°; man verseift den Ester

[1]) Über Indol-dicarbonsäure-(2.6) vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] KERMACK, *Soc.* **125**, 2288.

durch Erwärmen mit 25%iger Kalilauge (RODER, *A.* **236**, 168, 170). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 250°. Schwer löslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig.

Monoäthylester $C_{12}H_{11}O_4N = HNC_8H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 250° (RODER, *A.* **236**, 170). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol sowie in verd. Alkalien.

2. 5-[β-Phenyl-α-carboxy-vinyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(2), α-[5-Carboxy-pyrrolidyl-(2)]-zimtsäure $C_{14}H_{15}O_4N$ =

H_2C——CH_2
$C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H$.

1-Methyl-5-[β-phenyl-α-carboxy-vinyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(2), α-[1-Methyl-5-carboxy-pyrrolidyl-(2)]-zimtsäure, Benzaltropinsäure $C_{15}H_{17}O_4N$ =

H_2C————CH_2
$C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2.4-Dibenzal-tropinon (Bd. XXI, S. 359) mit Chromsäure in verd. Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1589). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser); wird über konz. Schwefelsäure wasserfrei; die wasserfreie Substanz ist sehr hygroskopisch. F: 190—191° (Zers.). Löslich in 3 Tln. heißem und in 12 Tln. kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther. Verhält sich bei der Titration mit Natronlauge gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Entfärbt saure wie alkalische Permanganat-Lösung. — Gibt die Fichtenspan-Reaktion. — $C_{15}H_{17}O_4N + HCl$. Prismen. F: 244° (Zers.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, leicht in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $C_{15}H_{17}O_4N + HBr$. Prismen und Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 252—253°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{15}H_{17}O_4N + HCl + AuCl_3$. Blätter (aus Wasser). Zersetzt sich bei 192—193°. Ziemlich leicht löslich in siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{17}O_4N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus verd. Goldchlorwasserstoffsäure).

Dimethylester $C_{17}H_{21}O_4N$ =

H_2C————CH_2
$C_6H_5\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Benzaltropinsäure (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1592). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 67—69°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, unlöslich in Wasser.

6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$.

1. Dicarbonsäuren $C_{11}H_7O_4N$.

1. ***Chinolin-dicarbonsäure-(2.3), Acridinsäure*** $C_{11}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei langsamem Zufügen von Kaliumpermanganat-Lösung zu einer heißen, schwach alkalischen Lösung von Acridin (GRAEBE, CARO, *B.* **13**, 100). —Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser oder Alkohol); gibt bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 80—90° 1 H_2O ab; ebenso erhält man beim Erwärmen mit wenig Wasser Tafeln mit 1 H_2O, die beim Auflösen in Wasser wieder in die Nadeln übergehen (G., C.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser und in Äther (G., C.). — Gibt beim Erhitzen auf 120—130° Chinolin-carbonsäure-(3), bei der Destillation mit Calciumhydroxyd Chinolin (G., C.). — Gibt mit Ferrosulfat in wäßr. Lösung eine rotgelbe Färbung (SKRAUP, *M.* **7**, 213).

[Strukturformel: 6, 4, 5, 3 $\cdot CO_2H$, 7, 2 $\cdot CO_2H$, 8, 1, N]

2. ***Chinolin-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{11}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brenztraubensäure und isatinsaurem Kalium in heißer Kalilauge (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 308). Durch Oxydation von 2-Styryl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Kaliumpermanganat in verd. Natronlauge (DOEBNER, PETERS, *B.* **22**, 3009). — Nadeln (aus Wasser). F: 246° (Zers.) (D., PE.), 245° (Zers.) (PF.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther (D., PE.). — Gibt bei vorsichtigem Erhitzen auf 240° (PF.) oder beim Kochen mit Phenol (KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1330) Chinolin-carbonsäure-(4), beim Erhitzen mit Ätzkalk (D., PE.) Chinolin. — $K_2C_{11}H_5O_4N + 2^1/_2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird erst bei 170° völlig wasserfrei (PF.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol

[Strukturformel: CO_2H, N, $\cdot CO_2H$]

und in konz. Kalilauge. — $CuC_{11}H_5O_4N + H_2O$. Blaugrün; schwer löslich in Wasser (D., PE.). — $Ag_2C_{11}H_5O_4N$. Gelatinös (D., PE.). — $CaC_{11}H_5O_4N$. Nadeln (D., PE.). — $BaC_{11}H_5O_4N$ (bei 120°). Nadeln (D., PE.).

Chinolin-dicarbonsäure-(2.4)-nitril-(2), 2-Cyan-cinchoninsäure $C_{11}H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oximino-methyl-cinchoninsäure (Syst. No. 3366) mit Acetanhydrid und Schmelzen der entstandenen Acetylverbindung (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **66**, 264). — Nadeln. F: 226°. — Liefert bei der Verseifung Chinolin-dicarbonsäure-(2.4).

3. ***Chinolin-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_{11}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2-Styryl-chinolin-carbonsäure-(6) mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (v. MILLER, *B.* **23**, 2261). — Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 275—280°. — $CuC_{11}H_5O_4N$. Hellgrünes Pulver.

4. ***Chinolin-dicarbonsäure-(5.6)*** $C_{11}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von x'.x'-Diamino-[benzo-1'.2':5.6-chinolin] (Syst. No. 3412) mit Kaliumpermanganat in Wasser oder mit Chromsäure in verd. Schwefelsäure (HEPNER, *M.* **27**, 1060, 1062). — Blättchen mit $1 H_2O$ (aus verd. Salzsäure oder Salpetersäure). F: 238—241° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Fällungsreaktionen: H., *M.* **27**, 1065. — $CuC_{11}H_5O_4N + Cu(OH)_2 + aq$. Hellgrün. Zersetzt sich bei ca. 260° unter Dunkelfärbung. — $PbC_{11}H_5O_4N + {}^1/_2 H_2O$ (bei 105°). Gelbliche, mikroskopische Prismen. — $C_{11}H_7O_4N + HCl$. Prismen (aus konz. Salzsäure). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. — $C_{11}H_7O_4N + HNO_3 + H_2O$. Nadeln (aus Salpetersäure). Zersetzt sich bei 208—210°. — $2C_{11}H_7O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 240°.

5. ***Chinolin-dicarbonsäure-(5.8)*** $C_{11}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Aminoterephthalsäure mit Glycerin, o-Nitro-phenol und konz. Schwefelsäure auf 160—180° (SKRAUP, BRUNNER, *M.* **7**, 149). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus sehr verd. Salzsäure). F: 268—270°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 270—280° Chinolin-carbonsäure-(5) und Chinolin-carbonsäure-(8). — Fällungsreaktionen: SK., B., *M.* **7**, 150. — $2CuC_{11}H_5O_4N + Cu(OH)_2 + H_2O$. Grünlichblau. — $C_{11}H_7O_4N + HCl + 1^1/_2 H_2O$. Krystallpulver. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_{11}H_7O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrotes Krystallpulver. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

6. ***Chinolin-dicarbonsäure-(7.8)*** $C_{11}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus den bei 151° und bei 175° schmelzenden x'-Amino-[benzo-1'.2':7.8-chinolinen] (Syst. No. 3399) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung (HAID, *M.* **27**, 333, 335). — Prismen oder Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser). F: 206—207° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol und in kaltem Wasser. — Zersetzt sich teilweise bei der Destillation mit Wasserdampf. — Fällungsreaktionen: H., *M.* **27**, 340. — $NaC_{11}H_6O_4N + 3H_2O$. Tafeln. Zersetzt sich von 260° an, schmilzt nicht bis 300°. Sehr leicht löslich in warmem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — $Cu(C_{11}H_6O_4N)_2$. Blaugrüne Prismen. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $CuC_{11}H_5O_4N + {}^1/_2 H_2O$. Hellblaue Prismen. Wird beim Trocknen grün. Unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Prismen. F: 212° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert.

7. ***Chinolin-dicarbonsäure-(x.x)*** $C_{11}H_7O_4N = NC_9H_5(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Dinitrils (s. u.) mit Natronlauge (LA COSTE, VALEUR, *B.* **20**, 100). — Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser). F: 268—270°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Dinitril, x.x-Dicyan-chinolin $C_{11}H_5N_3 = NC_9H_5(CN)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der α-Chinolindisulfonsäure (Syst. No. 3379) bei der Destillation mit 2 Mol Kaliumcyanid (LA COSTE, VALEUR, *B.* **20**, 99). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220—222°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

2. Dicarbonsäuren $C_{12}H_9O_4N$.

1. ***5-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3) (?)*** $C_{12}H_9O_4N$ = HC——C·CO₂H / C_6H_5·C·NH·C·CO₂H (?). *B.* Beim Schmelzen von 6-Methyl-1.3-diphenyl-1.4-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3647) mit Kaliumhydroxyd (BORSCHE, SPANNAGEL, *A.* **331**, 303, 311). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 250°.

2. ***Chinolin-carbonsäure-(3 oder 4)-essigsäure-(2), Chinaldin-3.ω-oder 4.ω-dicarbonsäure*** $C_{12}H_9O_4N$, Formel I oder II. *B.* Aus Aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester und isatinsaurem Kalium in alkal. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 476). — Blaßgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 228—229°. Sublimiert beim Erhitzen auf 140—150° unter teilweiser Zersetzung. — $Ag_2C_{12}H_7O_4N$ + aq.

3. ***2-Methyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4), Chinaldin-dicarbonsäure-(3.4)*** $C_{12}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acetessigester und isatinsaurem Kalium in alkal. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **56**, 316; vgl. ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 479). Aus dem Mononitril (s. u.) beim Kochen mit konz. Natronlauge (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 506). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 236—237° bei langsamem, ca. 245° bei raschem Erhitzen (PF.); F: 238—239° (v. W.); gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt nur wenig Kohlendioxyd ab (PF.; v. W.). Sehr schwer löslich in Wasser (PF.). — $Ag_2C_{12}H_7O_4N$ + aq. Schwer löslich in heißem Wasser (PF.).

2-Methyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)-nitril-(3), 3-Cyan-chinaldin-carbonsäure-(4), 2-Methyl-3-cyan-cinchoninsäure $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und isatinsaurem Natrium in heißem Wasser (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **67**, 504). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 238° (Zers.). Löslich in Natronlauge. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 3-Cyan-chinaldin. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk Chinaldin. — Die Salze werden durch Wasser leicht hydrolysiert.

4. ***2-Methyl-chinolin-dicarbonsäure-(4.6), Chinaldin-dicarbonsäure-(4.6)*** $C_{12}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure, Brenztraubensäure und Acetaldehyd in siedendem absolutem Alkohol (v. MILLER, *B.* **23**, 2262). — Pulver. Sintert bei 160°. — $CuC_{12}H_7O_4N$. Hellgrün, krystallinisch.

3. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{11}O_4N$.

1. ***4-Phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(2)*** $C_{13}H_{11}O_4N$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot CO_2H$ / $HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{15}H_{15}O_4N$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $HC\cdot NH\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Acetondicarbonsäure-dimethylester mit Phenacylamin-hydrochlorid (Bd. XIV, S. 49) und Natriumacetat in 75%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KNORR, LANGE, *B.* **35**, 3004). — Krystalle (aus Methanol). F: 126°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Methanol und Eisessig.

2. ***2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3), Chinaldin-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3)*** $C_{13}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Lävulinsäure und isatinsaurem Kalium in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 474). — Gelbliche Blättchen oder Nadeln. F: ca. 280° (Zers.). — Gibt bei der Destillation mit Natronkalk 2.3-Dimethyl-chinolin. — $Ag_2C_{13}H_9O_4N$.

3. ***2-Äthyl-chinolin-dicarbonsäure-(4.6)*** $C_{13}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure, Brenztraubensäure und Propionaldehyd in siedendem absolutem Alkohol (v. MILLER, *B.* **23**, 2262). — Amorphes Pulver.

4. ***2.6-Dimethyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)*** $C_{13}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 5-Methyl-isatin mit 30%iger Kalilauge und Behandeln der erhaltenen Lösung von 5-methyl-isatinsaurem Kalium mit Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 482). — Nädelchen. F: 233—234°. — $Ag_2C_{13}H_9O_4N + H_2O$. Hygroskopisch.

4. 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure $C_{15}H_{15}O_4N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{——}NH\text{——}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$

2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{19}H_{23}O_4N$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{——}NH\text{——}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2 Mol Acetessigester und 1 Mol Benzaldehyd mit alkoh. Ammoniak (SCHIFF, PULITI, *B.* **16**, 1607). Durch Einw. von Benzaldehyd auf 2 Mol β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) oder auf 1 Mol β-Amino-crotonsäure-äthylester und 1 Mol Acetessigester auf dem Wasserbad (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 742). Aus Hydrobenzamid, Acetessigester und β-Amino-crotonsäure-äthylester auf dem Wasserbad (K., *B.* **31**, 742). Aus der Verbindung $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Bd. VII, S. 218) und Acetessigester in warmem Alkohol (LACHOWICZ, *M.* **17**, 346). Aus Benzalacetessigester und Acetessigester in wenig Alkohol beim Sättigen mit Ammoniak oder aus Benzalacetessigester und β-Amino-crotonsäure-äthylester in wenig Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbad (K., *B.* **31**, 743). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156—157° (SCH., P.), 157° (L.; K.; GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 440). — Liefert bei der trocknen Destillation 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, Äthylalkohol, Benzol, Äthan, Äthylen, CO_2 und CO (GU., GR.). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung erhält man 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (SCH., P.).

2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dimethyl-4-phenyl-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin $C_{15}H_{13}N_3$ = $\begin{matrix} NC\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CN \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{——}NH\text{——}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Umsetzung von Benzaldehyd mit Diacetonitril (Bd. III, S. 660) bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 101). Aus Benzal-bis-[imino-buttersäure-nitril] (Bd. X, S. 905) durch Kochen mit konz. Salzsäure oder Acetanhydrid (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 127, 129; vgl. v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 102). — Krystalle (aus Alkohol). Fluoresciert hellblau (LACHOWICZ, *M.* **17**, 351). F: 204—206° (Mo.), 207° (v. MEY.). Leicht löslich in Eisessig und in siedendem absolutem Alkohol (Mo.), schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (v. MEY.). Löslich in heißer Natronlauge und in heißer konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe (Mo.).

2.6-Dimethyl-1.4-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{21}H_{19}O_4N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{—}N(C_6H_5)\text{—}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge (LACHOWICZ, *M.* **17**, 352). — Krystalle (aus Benzol). F: 165° (Zers.). — Spaltet beim Erwärmen mit verd. Essigsäure Kohlendioxyd ab.

Diäthylester $C_{25}H_{27}O_4N$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{—}N(C_6H_5)\text{—}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Benzalanilin und 2 Mol Acetessigester in Alkohol bei längerem Aufbewahren oder bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad (L., *M.* **17**, 350). Beim Erwärmen von Acetessigsäure-äthylester-anil mit Benzaldehyd und Acetessigester (L., *M.* **17**, 352). Bei längerem Aufbewahren der höherschmelzenden Form des α-[α-Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylesters (Bd. XIV, S. 658) (SCHIFF, *B.* **31**, 604 Anm. 1; BERTINI, *G.* **29** II, 33). — Hellblau fluorescierende Prismen (aus Alkohol). F: 159—160° (L.), 156—157° (SCH.; B.). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther und Ligroin (L.).

1-p-Tolyl-2.6-dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-monoäthylester $C_{24}H_{25}O_4N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C\text{—}CH(C_6H_5)\text{—}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei 12-stündigem Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (LACHOWICZ, *M.* **17**, 354). — Blättchen (aus Alkohol). F: 160° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

1-p-Tolyl-2.6-dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{26}H_{29}O_4N$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{—}CH(C_6H_5)\text{—}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol Acetessigester mit 1 Mol Benzaldehyd und 1 Mol p-Toluidin auf dem Wasserbad (LACHOWICZ, *M.* **17**, 353). — Hellblau fluorescierende Blättchen (aus Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge wird nur eine Estergruppe verseift.

2.6-Dimethyl-4-[4-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{19}H_{22}O_4NCl = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{———}NH\text{———}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol 4-Chlor-benzaldehyd mit 2 Mol Acetessigester und der berechneten Menge alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 287). Aus je 1 Mol 4-Chlor-benzaldehyd, Acetessigester und β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) (v. W., R.). — Platten (aus Alkohol). F: 147°. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Suspension 2.6-Dimethyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester.

2.6-Dimethyl-4-[2-nitro-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{19}H_{22}O_6N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{———}NH\text{———}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* In sehr geringer Menge beim Zufügen von Ammoniak zu einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von 2-Nitro-benzaldehyd und Acetessigester (LEPETIT, *B.* **20**, 1341; *G.* **17**, 454, 458). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2.6-Dimethyl-4-[3-nitro-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{19}H_{22}O_6N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{———}NH\text{———}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol 3-Nitro-benzaldehyd und 2 Mol Acetessigester mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (LEPETIT, *B.* **20**, 1338; *G.* **17**, 460; Höchster Farbw., D. R. P. 42295; *Frdl.* **1**, 195). — Tafeln (aus Alkohol). F: 161° (L.; H. F.). Leicht löslich in heißem Alkohol (L.). — Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Alkohol entsteht das Nitrat des 2.6-Dimethyl-4-[3-nitro-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylesters (L.; H. F.).

2.6-Dimethyl-4-[4-nitro-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{19}H_{22}O_6N_2 = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{———}NH\text{———}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LEPETIT, *B.* **20**, 1340; *G.* **17**, 459). — Nicht rein erhalten. F: 118—120°.

5. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{17}O_4N$.

1. ***2.6-Dimethyl-4-benzyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-benzyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure*** $C_{16}H_{17}O_4N = \begin{array}{c} HO_2C\cdot C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{———}NH\text{———}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$.

Diäthylester $C_{20}H_{25}O_4N = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{———}NH\text{———}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Phenylacetaldehyd und 2 Mol Acetessigester mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (JEANRENAUD, *B.* **21**, 1783). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit nitrosen Gasen in alkoh. Lösung 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Benzoesäure.

2. ***2.6-Dimethyl-4-p-tolyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-p-tolyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure*** $C_{16}H_{17}O_4N = \begin{array}{c} HO_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{———}NH\text{———}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$.

Diäthylester $C_{20}H_{25}O_4N = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{———}NH\text{———}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) mit 1 Mol α-[4-Methyl-benzal]-acetessigsäure-äthylester in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (FLÜRSCHEIM, *B.* **34**, 789). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$.

1. Dicarbonsäuren $C_{13}H_9O_4N$.

1. *3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2), 3-[2-Carboxy-phenyl]-picolinsäure, 2-[2-Carboxy-pyridyl-(3)]-benzoesäure* $C_{13}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 5.6-Benzo-chinolin (Bd. XX, S. 464) mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung bei 40—50° (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 442). — Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 207° (unkorr.; Zers.) (SK., C.), 196—197° (MARCKWALD, DETTMER, *B.* 35, 297). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol (SK., C., *M.* 4, 444). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 397. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1 \times 10^{-4}$ (O.). — Gibt beim Erhitzen auf 180—185° 2-β-Pyridyl-benzoesäure (S. 96) (SK., C., *M.* 4, 450). Liefert bei der Destillation mit Ätzkalk 3-Phenyl-pyridin (Bd. XX, S. 424) (SK., C., *M.* 4, 456). Beim Erhitzen der vom Krystallwasser befreiten Säure mit Acetanhydrid auf 120° erhält man das Anhydrid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4298) (M., D.). Liefert mit Brom in wäßr. Lösung ein hellgelbes, krystallinisches Additionsprodukt, das beim Kochen mit Wasser das gesamte Brom abgibt (SK., C., *M.* 4, 444). — Farb- und Fällungsreaktionen: SK., C., *M.* 4, 444.

(Formeln: $C_5H_3N(C_6H_4\cdot CO_2H)(CO_2H)$; Anhydrid: $C_5H_3N<\frac{C_6H_4}{CO\cdot O\cdot CO}$)

Salze: SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 446. — $KC_{13}H_8O_4N + 2H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Wird erst bei 170° völlig wasserfrei. — $K_2C_{13}H_7O_4N + 3H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Wird erst bei 300° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $CuC_{13}H_7O_4N + Cu(C_{13}H_8O_4N)_2$. Hellviolett. — $CuC_{13}H_7O_4N + 4H_2O$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Kupferacetat-Lösung. — $AgC_{13}H_8O_4N + C_{13}H_9O_4N$(?). Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $CaC_{13}H_7O_4N + 3H_2O$. Prismen. Wird erst bei 240° wasserfrei. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $BaC_{13}H_7O_4N + 4^1/_2H_2O$. Mikroskopische Tafeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — $C_{13}H_9O_4N + HCl$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol, sehr schwer in Salzsäure. Wird durch Wasser allmählich hydrolysiert. — $2C_{13}H_9O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2)-amid $C_{13}H_{10}O_3N_2 = NC_5H_3(CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Anhydrid der 3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 4298) beim Auflösen in konzentriertem wäßrigem Ammoniak (MARCKWALD, DETTMER, *B.* 35, 298). — Krystalle. F: 200°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in Mineralsäuren und in Alkalien. — Gibt bei der Einw. von alkal. Natriumhypobromit-Lösung 1-Oxy-[pyridino-2'.3':3.4-isochinolin] (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3513). — $AgC_{13}H_9O_3N_2$. Krystalle. — $C_{13}H_{10}O_3N_2 + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich. — Pikrat $C_{13}H_{10}O_3N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 174—175°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

2. *2-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(3), 2-[2-Carboxy-phenyl]-nicotinsäure, 2-[3-Carboxy-pyridyl-(2)]-benzoesäure* $C_{13}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 7.8-Benzo-chinolin (Bd. XX, S. 463) mit Kaliumpermanganat in Wasser bei 40—50° (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 463). — Krystalle (aus Wasser). Färbt sich von 200° an blau, schmilzt unter Zersetzung bei 230—236° (SK., C., *M.* 4, 465). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in sehr verd. Säuren (SK., C.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 398. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,2 \times 10^{-4}$ (O.). — Geht beim Erhitzen auf 240—245° in eine Verbindung $C_{24}H_{14}O_2N_2$(?) über [dunkelblaue Krystalle; löslich in Chloroform und Eisessig, wird durch Alkohol zersetzt] (SK., C., *M.* 4, 470). Gibt bei der Destillation mit Ätzkalk 2-Phenyl-pyridin und 2.3(CO)-Benzoylenpyridin (Bd. XXI, S. 334) (SK., C., *M.* 4, 473). Liefert mit Brom ein Dibromderivat (s. u.) (SK., C., *M.* 4, 469). — Farb- und Fällungsreaktionen: SK., C., *M.* 4, 464, 465. — Salze: SK., C., *M.* 4, 466. — $CuC_{13}H_7O_4N + 4H_2O$. Violette Krystalle. Unlöslich in siedendem Wasser. — $Ag_2C_{13}H_7O_4N + 1^1/_2H_2O$. Krystallinisch. — $CaC_{13}H_7O_4N + 2H_2O$. Tafeln. Wird erst bei 290° völlig wasserfrei. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{13}H_9O_4N + HCl$. Krystalle. Wird von wenig Wasser unzersetzt gelöst, von viel Wasser hydrolysiert. — $2C_{13}H_9O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Orangegelbe Blätter. Leicht löslich in kaltem Wasser.

x.x-Dibrom-[2-(2-carboxy-phenyl)-pyridin-carbonsäure-(3)] $C_{13}H_7O_4NBr_2 = NC_{11}H_5Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(3) mit Brom (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 469). — Gelbliche Krystallkörner. F: 204—205° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol.

3. *4-Phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 4-Phenyl-dinicotinsäure* $C_{13}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt das Monokaliumsalz der 4-Phenyl-pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) auf 170°, bis 2 Mol Kohlendioxyd abgegeben sind (WEBER, *A.* **241**, 13). — Grünlichgelbe Blätter (aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff). Krystallisiert meist mit 1 H_2O, bisweilen auch wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 229—230°, wasserfrei bei 245—246° (Zers.). — $CuC_{13}H_7O_4N + 2H_2O$. Blauer Niederschlag. Wird beim Kochen mit Wasser krystallinisch.

C_6H_5
$HO_2C\cdot$ [Pyridinring] $\cdot CO_2H$
N

2. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{11}O_4N$.

1. *6-Methyl-3-[2-carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Methyl-3-[2-carboxy-phenyl]-picolinsäure, 2-[6-Methyl-2-carboxy-pyridyl-(3)]-benzoesäure* $C_{14}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5.6-Benzo-chinolin-carbonsäure-(2) und etwas Phthalsäure bei der Oxydation von 2-Methyl-5.6-benzo-chinolin (Bd. XX, S. 471) mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (SEITZ, *B.* **22**, 258). — Krystallisiert aus Wasser bei rascher Ausscheidung in wasserfreien Nadeln, bei langsamer Ausscheidung in Prismen mit 1 H_2O. F: 201° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrosulfat eine citronengelbe Färbung. — $Na_2C_{14}H_9O_4N + 2H_2O$. Krystalle. Wird erst bei 150° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — $CuC_{14}H_9O_4N + 1^1/_2H_2O$. Blaugrüne, mikroskopische Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser. — $ZnC_{14}H_9O_4N + 1^1/_2H_2O$. Wird erst oberhalb 150° wasserfrei. Unlöslich in Wasser.

[Pyridinring] $\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$
$CH_3\cdot$ N $\cdot CO_2H$

2. *6-Methyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 6-Methyl-4-phenyl-chinolinsäure* $C_{14}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 7-Oxy-2-methyl-4-phenyl-chinolin (Bd. XXI, S. 142) mit Kaliumpermanganat in schwach alkal. Lösung (BÜLOW, ISSLER, *B.* **36**, 2457). — F: 100° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Wasser, unlöslich in Ligroin, Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Destillation mit Calciumoxyd im Wasserstoffstrom 2-Methyl-4-phenyl-pyridin. — $CuC_{14}H_9O_4N$. Blaugrün, amorph.

C_6H_5
[Pyridinring] $\cdot CO_2H$
$CH_3\cdot$ N $\cdot CO_2H$

3. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{13}O_4N$.

1. *4.6-Dimethyl-3-[2-carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2), 4.6-Dimethyl-3-[2-carboxy-phenyl]-picolinsäure, 2-[4.6-Dimethyl-2-carboxy-pyridyl-(3)]-benzoesäure* $C_{15}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2.4-Dimethyl-5.6-benzo-chinolin (Bd. XX, S. 476) mit Kaliumpermanganat in Wasser bei 60—70° (REED, *J. pr.* [2] **35**, 311). — Wurde nicht krystallinisch erhalten. — $Ag_2C_{15}H_{11}O_4N$.

CH_3
[Pyridinring] $\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$
$CH_3\cdot$ N $\cdot CO_2H$

2. *2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-phenyl-dinicotinsäure* $C_{15}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (S. 176) mit alkoh. Kalilauge (HANTZSCH, *B.* **17**, 1515; KIRCHNER, *B.* **25**, 2786). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 280° (Zers.) (K.). Schwer löslich in Wasser (K.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 394. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,2\times10^{-4}$ (O.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Phenyl-pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) (H.). Liefert bei der Reduktion mit überschüssigem Natrium und Amylalkohol 2.6-Dimethyl-4-phenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) (K.). Das Kaliumsalz gibt bei der Destillation mit Kalk 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin (BALLY, *B.* **20**, 2591). — Salze: K., *B.* **25**, 2787. — Ammoniumsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 288°. Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Nadeln. F: ca. 220° (Zers.). — $CaC_{15}H_{11}O_4N + aq$. Tafeln. — $BaC_{15}H_{11}O_4N + 7H_2O$. Tafeln. — $C_{15}H_{13}O_4N + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 261°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

C_6H_5
$HO_2C\cdot$ [Pyridinring] $\cdot CO_2H$
$CH_3\cdot$ N $\cdot CH_3$

Dimethylester $C_{17}H_{17}O_4N = NC_5(CH_3)_2(C_6H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) und Methyljodid (KIRCHNER, *B.* **25**, 2788). — Nadeln und Schuppen. F: 139—140°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{17}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 151° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Monoäthylester $C_{17}H_{17}O_4N = NC_5(CH_3)_2(C_6H_5)(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit etwas weniger als 1 Mol alkoh. Kalilauge (HANTZSCH, *B.* **17**, 2911; Höchster Farbw., D. R. P. 32280; *Frdl.* **1**, 203). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179° bis 180° (HA.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (HA.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 394. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 4×10^{-5} (O.). — Gibt beim Erhitzen auf 250—300° 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (HA.; Hö. Fa.).

Diäthylester $C_{19}H_{21}O_4N = NC_5(CH_3)_2(C_6H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit nitrosen Gasen in alkoh. Lösung (SCHIFF, PULITI, *B.* **16**, 1608). — F: 66—67°.

2.6-Dimethyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{15}H_{12}O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit siedender alkoholischer Natronlauge (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 289). — Pulver. F: 274°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Pyridin.

[Formel: Pyridinring mit C_6H_4Cl in 4, HO_2C und CO_2H in 3 und 5, CH_3 in 2 und 6]

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_4NCl = NC_5(CH_3)_2(C_6H_4Cl)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Suspension von 2.6-Dimethyl-4-[4-chlor-phenyl]-1.4-dihydropyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (v. WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 289). — Nadeln (aus Ligroin). F: 67°. Leicht löslich in Alkohol.

2.6-Dimethyl-4-[3-nitro-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{19}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht beim Behandeln von 2.6-Dimethyl-4-[3-nitro-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Alkohol (LEPETIT, *B.* **20**, 1339; *G.* **17**, 461; Höchster Farbw., D. R. P. 42295; *Frdl.* **1**, 195). — Tafeln (aus Äther oder Alkohol). F: 65° (L.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3440) (L.; H. F.). Zersetzt sich bei der Einw. von heißer alkoholischer Kalilauge (L.). — Nitrat. Krystalle. F: 129—130° (L.; H. F.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — $2C_{19}H_{20}O_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 202° (Zers.) (L.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

[Formel: Pyridinring mit $C_6H_4\cdot NO_2$ in 4, $C_2H_5\cdot O_2C$ und $CO_2\cdot C_2H_5$ in 3 und 5, CH_3 in 2 und 6]

4. 2.6-Dimethyl-4-styryl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-styryl-1.4-dihydro-dinicotinsäure, 4¹-Benzal-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{17}H_{17}O_4N$ =

$$\begin{array}{l} HO_2C\cdot C\cdot CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{———}NH\text{———}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$$

Diäthylester $C_{21}H_{25}O_4N = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\text{———}NH\text{———}\overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 1 Mol Zimtaldehyd, 2 Mol Acetessigester und etwas mehr als 1 Mol alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (EPSTEIN, *A.* **231**, 3). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 148° bis 149° (E.), 151—152° (BIGINELLI, *G.* **23** I, 386). Löslich in Alkohol und Äther (E.). — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung erhält man 2.6-Dimethyl-4-styryl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 177) (E.).

8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_4N$.

2.6-Dimethyl-4-styryl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-styryl-dinicotinsäure, 4¹-Benzal-kollidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{17}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung von 4¹-Benzal-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (s. o.); man verseift den Ester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (EPSTEIN, *A.* **231**, 6, 8). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser oder Alkohol). Schmeckt stark bitter (E.). Schmilzt bei 218—219°, wasserfrei bei 241° (E.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser und Chloroform, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol (E.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat $\alpha.\alpha'$-Lutidin-$\beta.\gamma.\beta'$-tricarbonsäure (S. 187) und Benzoesäure (E.). Bei Einw. von Alkalihypochlorit entsteht eine krystallinische Ver-

[Formel: Pyridinring mit $CH:CH\cdot C_6H_5$ in 4, HO_2C und CO_2H in 3 und 5, CH_3 in 2 und 6]

bindung $C_{17}H_{13}O_4N + 2H_2O$ (MESSINGER, *B.* **19**, 196). Fällungsreaktionen: E. — $K_2C_{17}H_{13}O_4N + 3H_2O$. Krystalle. Löslich in Alkohol (E.). — $2C_{17}H_{15}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol) (E.).

Diäthylester $C_{21}H_{23}O_4N = NC_5(CH_3)_2(CH:CH \cdot C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei der Säure. — Krystalle (aus Alkohol). F: 39° (E., *A.* **231**, 7). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Gibt mit Mineralsäuren krystallinische gelbe Salze, die durch Wasser hydrolysiert werden. — $2C_{21}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Löslich in heißem Alkohol.

9. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$.

Dicarbonsäuren $C_{15}H_9O_4N$.

1. ***7.8-Benzo-chinolin-dicarbonsäure-(2.4), [Naphtho-2'.1':5.6-lutidinsäure]***[1] („α-Naphthochinolin-α.γ-dicarbonsäure") $C_{15}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 2-Styryl-7.8-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (S. 114) mit der berechneten Menge wäßr. Permanganat-Lösung in der Kälte (DOEBNER, PETERS, *B.* **23**, 1234). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 278° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig und Amylalkohol, schwer löslich in heißem Wasser, Äther, Benzol und Petroläther; leicht löslich in heißen konzentrierten Mineralsäuren. — Zerfällt bei der Destillation in 7.8-Benzo-chinolin und Kohlendioxyd. Bei der Oxydation mit warmer Permanganat-Lösung entsteht 3'-Oxo-[indeno-1'.2':2.3-pyridin]-dicarbonsäure-(4.6) (Syst. No. 3368). — Die Alkali- und Erdalkali-Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. — $CuC_{15}H_7O_4N + 2H_2O$. Grüner Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2C_{15}H_7O_4N$. Flockiger Niederschlag.

2. ***5.6-Benzo-chinolin-dicarbonsäure-(2.4), [Naphtho-1'.2':5.6-lutidinsäure]***[1] („β-Naphthochinolin-α.γ-dicarbonsäure") $C_{15}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 2-Styryl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (S. 115) mit der berechneten Menge wäßr. Permanganat-Lösung in der Kälte (DOEBNER, PETERS, *B.* **23**, 1240). Beim Kochen von β-Naphthylamin mit Glyoxylsäure und Brenztraubensäure in Alkohol, neben 2-Methyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (D., GLASS, *A.* **317**, 153). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 288° (D., P.). Löslich in Eisessig und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform (D., P.). Kaum löslich in Wasser (D., G.). Löslich in konz. Mineralsäuren, leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen (D., P.). — Zerfällt bei der Destillation in 5.6-Benzo-chinolin und Kohlendioxyd (D., P.). Bei der Oxydation mit warmer Permanganat-Lösung entsteht 3'-Oxo-[indeno-2'.1':2.3-pyridin]-dicarbonsäure-(4.6) (Syst. No. 3368) (D., P.). — $Ag_2C_{15}H_7O_4N$. Schwer lösliches Pulver (D., P.). — $BaC_{15}H_7O_4N + H_2O$. Flockiger Niederschlag (D., P.).

10. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_4N$.

1. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{11}O_4N$.

1. ***4-Phenyl-chinolin-dicarbonsäure-(2.3), 4-Phenyl-acridinsäure*** $C_{17}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(3) bei der Oxydation von 9-Phenyl-acridin (Bd. XX, S. 514) mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung (CLAUS, NICOLAYSEN, *B.* **18**, 2706). — Wurde nicht rein erhalten. F: 200—215°. — $BaC_{17}H_9O_4N + 4H_2O$. Nadeln.

2. ***2-Phenyl-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)*** $C_{17}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Benzoylessigester auf Isatinsäure (Bd. XIV, S. 648) in stark alkal. Lösung (ENGELHARD, *J. pr.* [2] **57**, 471). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 193—194° (E.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (E.). — Steigert die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (NICOLAIER, DOHRN, *Deutsches Archiv f. klin. Medizin* **93** [1908], 346). — $Ag_2C_{17}H_9O_4N$. Flocken (E.).

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. ***2-Phenyl-chinolin-dicarbonsäure-(4.8)*** $C_{17}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von Anthranilsäure mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol (Doebner, Fettback, *A.* **281**, 2). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: oberhalb 300° (Zers.) (D., F.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Wasser (D., F.). — Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht unter Kohlendioxyd-Entwicklung 2-Phenyl-chinolin (Bd. XX, S. 481) (D., F.). — Steigert die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (Nicolaier, Dohrn, *Deutsches Archiv f. klin. Medizin* **93** [1908], 346). — $Ag_2C_{17}H_9O_4N$. Krystallinischer Niederschlag (D., F.). — $MgC_{17}H_9O_4N + H_2O$. Krystalle (D., F.).

2. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{13}O_4N$.

1. ***2.2'-[Pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure, 2.5-Bis-[2-carboxy-phenyl]-pyrrol*** $C_{18}H_{13}O_4N =$

$$\begin{array}{c} HC\text{———}CH \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Bei 7-stündigem Erhitzen von Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. X, S. 915) mit alkoh. Ammoniak auf 100° (Gabriel, *B.* **19**, 840). Aus 2.2'-[1-Methylanilino-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure (S. 179) oder 2.2'-[1-Benzylanilino-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure (S. 179) beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (Reissert, Engel, *B.* **38**, 3292). — Gelbe Nadeln. F: 230—232° (Rotfärbung) (Ga.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Eisessig und Äther, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (Ga.). — Beim Glühen mit Calciumoxyd unter vermindertem Druck entsteht 2.5-Diphenyl-pyrrol (Bd. XX, S. 486) (Baumann, *B.* **20**, 1490). Gibt in Eisessig mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat (s. u.) (Ga.).

2.2'-[1-Methyl-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure $C_{19}H_{15}O_4N =$

$$\begin{array}{c} HC\text{———}CH \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Beim Erhitzen von Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. X, S. 915) mit Methylamin in sehr verd. Alkohol im Rohr auf 100° (Baumann, *B.* **20**, 1489). — Tiefgelbe Blättchen. F: 231°.

2.2'-[1-Äthyl-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure $C_{20}H_{17}O_4N =$

$$\begin{array}{c} HC\text{———}CH \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_2H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Analog der vorangehenden Verbindung (Baumann, *B.* **20**, 1488). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 220°. Unlöslich in Wasser und Chloroform, schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leichter in Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol. — $Ag_2C_{20}H_{15}O_4N$.

2.2'-[1-Phenyl-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure $C_{24}H_{17}O_4N =$

$$\begin{array}{c} HC\text{———}CH \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Man erhitzt Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. X, S. 915) mit Anilin auf dem Wasserbad (Baumann, *B.* **20**, 1487). — Blaßgelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 295° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, etwas leichter in siedendem Nitrobenzol. — Gibt beim Erhitzen mit Calciumoxyd oder Bariumoxyd 1.2.5-Triphenyl-pyrrol (Bd. XX, S. 486). — $Ag_2C_{24}H_{15}O_4N$. Voluminöser Niederschlag.

Diäthylester $C_{28}H_{25}O_4N =$

$$\begin{array}{c} HC\text{———}CH \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

B. Aus dem Silbersalz der vorangehenden Säure und Äthyljodid im Rohr bei 100° (B., *B.* **20**, 1488). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser.

2.2'-[1-p-Tolyl-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure $C_{25}H_{19}O_4N =$

$$\begin{array}{c} HC\text{———}CH \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Aus Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. X, S. 915) und p-Toluidin auf dem Wasserbad (Baumann, *B.* **20**, 1489). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 253°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff. — Bei der Destillation mit Bariumoxyd unter vermindertem Druck entsteht 1-p-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol (Bd. XX, S. 486).

2.2'-[1-Nitroso-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure $C_{18}H_{12}O_5N_2 =$

$$\begin{array}{c} HC\text{———}CH \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(NO)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch aus 2.2'-[Pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure (s. o.) und Eisessig (Gabriel, *B.* **19**, 842). —

Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: ca. 210° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und in kalten Alkalilaugen.

2.2'-[1-Methylanilino-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure $C_{25}H_{20}O_4N_2$ =
$HC\text{———}CH$
$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N[N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. X, S. 915) mit α-Methyl-phenylhydrazin in viel Alkohol (REISSERT, ENGEL, *B.* **38**, 3291). — Bräunliche Nadeln (aus 75%igem Alkohol). F: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Essigester und Äther. — Beim Lösen in konz. Schwefelsäure erhält man Methylanilin und 2.2'-[Pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure (S. 178). — $Na_2C_{25}H_{18}O_4N_2$. *B.* Aus dem Anhydrid der Säure (Syst. No. 4298) beim Erhitzen mit Natronlauge. Blättchen (aus Wasser). — $Ag_2C_{25}H_{18}O_4N_2$.

2.2'-[1-Benzylanilino-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure $C_{31}H_{24}O_4N_2$ =
$HC\text{———}CH$
$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N[N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5]\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Diphenacyldicarbonsäure-(2.2') (Bd. X, S. 915) mit α-Benzyl-phenylhydrazin in Alkohol (REISSERT, ENGEL, *B.* **38**, 3293). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 218—219°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform. — Bei der Zersetzung mit konz. Schwefelsäure wurden Benzaldehyd und 2.2'-[Pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure (S. 178) erhalten. — $Ag_2C_{31}H_{22}O_4N_2$.

2.2'-[1-Methylanilino-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure-diäthylester $C_{29}H_{28}O_4N_2$ =
$HC\text{———}CH$
$C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N[N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid im Rohr bei 100° (REISSERT, ENGEL, *B.* **38**, 3292). — Nadeln (aus Ligroin). F: 90—91°.

2.2'-[1-Benzylanilino-pyrrylen-(2.5)]-di-benzoesäure-diäthylester $C_{35}H_{32}O_4N_2$ =
$HC\text{———}CH$
$C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N[N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5]\cdot C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid bei 100° (REISSERT, ENGEL, *B.* **38**, 3293). — Nadeln (aus Ligroin). F: 101—102°.

2. ***2.5-Diphenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)*** $C_{18}H_{13}O_4N$ =
$HO_2C\cdot C\text{———}C\cdot CO_2H$
$C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$.

Diäthylester $C_{22}H_{21}O_4N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von β- oder γ-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylester (Bd. X, S. 914) mit Ammoniumacetat in Eisessig (KNORR, SCHMIDT, *A.* **293**, 107). — Prismen (aus Alkohol). F: 151—152°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt nicht die Fichtenspanreaktion. Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

1-Anilino-2.5-diphenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{24}H_{18}O_4N_2$ =
$HO_2C\cdot C\text{———}C\cdot CO_2H$
$C_6H_5\cdot C\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben Bis-[1.3-diphenyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)] (Syst. No. 4146) bei 1-stündigem Erwärmen von β- oder γ-Dibenzoylbernsteinsäureester mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad; man verseift den Diäthylester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (KNORR, SCHMIDT, *A.* **293**, 108). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: ca. 154° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen das nicht näher beschriebene 1-Anilino-2.5-diphenyl-pyrrol (?). — Zeigt keine Fichtenspanreaktion.

Diäthylester $C_{28}H_{26}O_4N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Blättchen (aus Eisessig). F: 184—185° (KNORR, SCHMIDT, *A.* **293**, 108). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die beim Erwärmen dunkelrot wird.

3. 2.6-Diphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Diphenyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure $C_{19}H_{15}O_4N = \frac{HO_2C\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H}{C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5}$.

2.6-Diphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Diphenyl-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin $C_{19}H_{13}N_3 = \frac{NC\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CN}{C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5}$. *B.* Bei der Kondensation von „Benzoacetodinitril" (Bd. X, S. 681) mit Hexamethylentetramin in wäßr. Alkohol unter allmählichem Zusatz von konz. Salzsäure (v. MEYER, *C.* 1908 II, 593; *J. pr.* [2] 78, 513). — Gelbliche Nadeln. F: 228°.

4. 4-Methyl-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 4-Methyl-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure $C_{20}H_{17}O_4N = \frac{HO_2C\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H}{C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}-NH-\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5}$.

Diäthylester $C_{24}H_{25}O_4N = \frac{C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}-NH-\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus Benzoylessigester durch Kochen mit Aldehydammoniak und Alkohol (RABE, ELZE, *A.* 323, 88 Anm. 13). — Nadeln. F: 166°.

4-Methyl-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 4-Methyl-2.6-diphenyl-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin $C_{20}H_{15}N_3 = \frac{NC\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CN}{C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}-NH-\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5}$. *B.* Bei der Kondensation von „Benzoacetodinitril" (Bd. X, S. 681) mit Paraldehyd in absol. Alkohol durch Chlorwasserstoff (v. MEYER, *C.* 1908 II, 593; *J. pr.* [2] 78, 514). — Nadeln. F: 267°.

11. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_4N$.

4.6-Diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 4.6-Diphenyl-chinolinsäure $C_{19}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3) (S. 110) mit Permanganat in Alkohol (v. MEYER, *C.* 1908 II, 594; *J. pr.* [2] 78, 529). — Nadeln. F: ca. 185° (Zers.). — $Ag_2C_{19}H_{11}O_4N$.

[Formel: Pyridinring mit C_6H_5, C_6H_5, CO_2H, CO_2H, N]

12. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_4N$.

2-Phenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolin-dicarbonsäure-(3.4), 2-Phenyl-1.2-dihydro-[naphtho-1'.2':5.6-cinchomeronsäure] [1]) („Phenyldihydronaphthochinolindicarbonsäure") $C_{21}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Naphthalinring mit CO_2H, $C=C\cdot CO_2H$, NH, $CH\cdot C_6H_5$]

Diäthylester $C_{25}H_{23}O_4N = HNC_{13}H_7(C_6H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei kurzem Behandeln von [α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-oxalessigsäure-diäthylester (Bd. XIV, S. 671) mit wenig kalter konzentrierter Schwefelsäure (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* 139, 298; S., MAUGUIN, *C. r.* 143, 428; *A. ch.* [8] 13, 368). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147° (Rotfärbung) (S., C.; S., M., *A. ch.* [8] 13, 368). Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (S., M., *A. ch.* [8] 13, 368). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig „Phenylnaphthochinolindicarbonsäurediäthylester" (S. 181) (S., C.; S., M., *C. r.* 143, 428; *A. ch.* [8] 13, 369). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit konz. Kalilauge; beim Kochen mit 5%iger alkoholischer Kalilauge erhält man 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (S. 113) und 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin (Bd. XX, S. 519) (S., C.; S., M., *C. r.* 143, 466; *A. ch.* [8] 13, 387).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-29}O_4N$.

2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-dicarbonsäure-(3.4), 2-Phenyl-[naphtho-1'.2': 5.6-cinchomeronsäure][1] („**Phenylnaphthochinolindicarbonsäure**") $C_{21}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Oxydation von „Phenyldihydronaphthochinolindicarbonsäurediäthylester" (S. 180) mit Chromsäure in Eisessig; man verseift durch 15-stündiges Kochen mit 15%iger alkoholischer Kalilauge (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **139**, 298; S., MAUGUIN, *C. r.* **143**, 428; *A. ch.* [8] **13**, 372). — Blaßgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (S., M., *C. r.* **143**, 429; *A. ch.* [8] **13**, 372). — Geht beim Erhitzen auf 218° in das Anhydrid (Syst. No. 4298) über (S., M., *C. r.* **143**, 429; *A. ch.* [8] **13**, 372). Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin (Bd. XX, S. 519) (S., M., *C. r.* **143**, 430; *A. ch.* [8] **13**, 393). — $K_2C_{21}H_{11}O_4N + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 170° wasserfrei (S., M., *A. ch.* [8] **13**, 373). — $CuC_{21}H_{11}O_4N + 3NH_3 + 6H_2O$. Blaue Prismen. Verliert beim Aufbewahren an der Luft Ammoniak und Wasser (S., M., *C. r.* **143**, 428; *A. ch.* [8] **13**, 374).

3-Äthylester $C_{23}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 5-stündigem Kochen des Diäthylesters mit ca. 1,5%iger alkoholischer Kalilauge (SIMON, MAUGUIN, *C. r.* **143**, 429; *A. ch.* [8] **13**, 376). Beim Kochen von 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)-anhydrid (Syst. No. 4298) mit Alkohol (S., M.). — Doppelbrechende Krystalle mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). Riecht schwach nach Ambra. Verliert den Krystallalkohol bei 110—115° oder im Vakuum unterhalb 90° unter Bildung einer schwefelgelben, amorphen Masse. — Geht bei 145° unter Alkoholabspaltung in 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-dicarbonsäure-(3.4)-anhydrid über.

Diäthylester $C_{25}H_{21}O_4N = NC_{13}H_6(C_6H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F 128° (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **139**, 298; S., MAUGUIN, *C. r.* **143**, 428; *A. ch.* [8] **13**, 370). Kp_{10}: 305°; unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, Essigsäure, Salzsäure und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (S., M.). Wird von Salzsäure und Schwefelsäure sowie konz. Kalilauge nicht verseift (S., M.).

14. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-31}O_4N$.

1. 2.4.6-Triphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.4.6-Triphenyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure $C_{25}H_{19}O_4N = \begin{array}{c} HO_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot C_6H_5 \end{array}$.

2.4.6-Triphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.4.6-Triphenyl-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin $C_{25}H_{17}N_3 = \begin{array}{c} NC\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CN \\ C_6H_5\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von „Benzoacetodinitril" (Bd. X, S. 681) mit Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) in Alkohol in Gegenwart von konz. Salzsäure (v. MEYER, *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 512; vgl. v. M., *J. pr.* [2] **52**, 107). — Gelbliche Täfelchen (aus Chloroform + Methanol). F: 268°. — Gibt in Eisessig mit Natriumnitrit 2.4.6-Triphenyl-3.5-dicyan-pyridin (S. 182).

2.6-Diphenyl-4-[2-nitro-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Diphenyl-4-[2-nitro-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin $C_{25}H_{16}O_2N_4 = \begin{array}{c} NC\cdot C\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C\cdot CN \\ C_6H_5\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei der Kondensation von „Benzoacetodinitril" (Bd. X, S. 681) mit o-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Salzsäure (v. MEYER, *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 513). — Gelbe Täfelchen (aus Essigsäureanhydrid). F: 258° (Rotfärbung). Färbt sich im Licht dunkler und wird im Dunkeln wieder gelb.

2. 4-Phenyl-2.6-di-p-tolyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 4-Phenyl-2.6-di-p-tolyl-1.4-dihydro-dinicotinsäure $C_{27}H_{23}O_4N = \begin{array}{c} HO_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4-Phenyl-2.6-di-p-tolyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 4-Phenyl-2.6-di-p-tolyl-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin $C_{27}H_{21}N_3$ = $NC\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CN$ / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C$——NH——$C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man kondensiert „p-Toluacetodinitril" (Bd. X, S. 704) mit Benzaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von konz. Salzsäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 113; vgl. v. M., *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 512). — Krystalle. F: ca. 215° (Zers.) (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 113).

15. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-33}O_4N$.

2.4.6-Triphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.4.6-Triphenyl-dinicotinsäure $C_{25}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Pyridinring mit C_6H_5, HO_2C, CO_2H, C_6H_5, N, C_6H_5)

Diäthylester $C_{29}H_{25}O_4N = NC_5(C_6H_5)_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 4-stündigem Erhitzen von Benzal-bis-benzoylessigester (Bd. X, S. 922) mit konzentrierter wäßriger Hydroxylamin-Lösung auf 120—130° (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* **281**, 56). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform, Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig.

2.4.6-Triphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.4.6-Triphenyl-3.5-dicyan-pyridin $C_{25}H_{15}N_3 = NC_5(C_6H_5)_3(CN)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Triphenyl-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin (S. 181) und Natriumnitrit in Eisessig (v. MEYER, *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 513). — Nadeln (aus Eisessig). F: 238°.

C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N$.

5-Methyl-pyrrol-tricarbonsäure-(2.3.4) $C_8H_7O_6N$ = $HO_2C\cdot C$——$C\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{19}O_6N = HNC_4(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Neben der Verbindung $C_{20}H_{30}O_9N_2$ (Bd. III, S. 833) beim Erhitzen von β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) mit Dioxobernsteinsäurediäthylester und einer Spur Kaliumdisulfat auf 130—140° und nachfolgenden Kochen des Reaktionsgemisches mit Zinkstaub und Eisessig (FEIST, *B.* **35**, 1542, 1559). — Krystalle (aus Äther). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalilauge.

2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6N$.

1. Tricarbonsäuren $C_8H_5O_6N$.

1. ***Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4), Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure***, α-Carbocinchomeronsäure $C_8H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Pyridinring mit CO_2H, CO_2H, CO_2H, N)

B. Bei der Oxydation von 2.3.4-Trimethyl-pyridin (Bd. XX, S. 250) mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (GUARESCHI, *C.* **1900** I, 1161). Beim Kochen von Lepidin (Bd. XX, S. 395) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* **13**, 1640; *R.* **2**, 14) oder 4-Methyl-chinolinsäure (S. 161) (H., v. D., *B.* **13**, 1640; *R.* **2**, 18) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung. Bei der Oxydation von Papaverin (Bd. XXI, S. 220) mit siedender Kaliumpermanganat-Lösung unter Einleiten von Kohlensäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* **6**, 397). Aus 2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (S. 51) und Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (MICHAEL, *B.* **18**, 2027). Aus Cinchoninsäure (S. 74) (SKRAUP, *A.* **201**, 309, 312, 331; H., v. D., *B.* **13**, 152), 6-Oxy-cinchoninsäure (S. 233) (WEIDEL, *M.* **2**, 577) oder 8-Oxy-cinchoninsäure (S. 235) (W., COBENZL, *M.* **1**, 865) und heißer Kaliumpermanganat-Lösung. Aus Cinchonin (Syst. No. 3513) bei der Oxydation mit siedender Salpetersäure (D: 1,4) (W., *A.* **173**, 77, 101; vgl. W., v. SCHMIDT, *B.* **12**, 1152 Anm.) oder mit siedender alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung (H., v. D., *A.* **204**, 94; vgl. H., v. D., *B.* **12**, 160; DOBBIE,

Ramsay, *Soc.* **35**, 189; Camps, *Ar.* **240**, 358). Aus Cinchonidin (Syst. No. 3513), Chinin (Syst. No. 3538) oder Chinidin (Syst. No. 3538) durch Einw. von siedender alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung (H., v. D., *A.* **204**, 94; vgl. H., v. D., *B.* **12**, 160; Dob., Ra., *Soc.* **35**, 189).

Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser) (Camps, *Ar.* **240**, 358); rhombisch bipyramidal (Hoogewerff, van Dorp, *A.* **204**, 96; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 694). Gibt bei 115—120° das Krystallwasser ab (H., v. D., *A.* **204**, 99) und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 249—250° unter Zersetzung (Skraup, *A.* **201**, 313). 1 Tl. der wasserhaltigen Säure löst sich bei 15° in 83,9 Tln., bei 10° in 95,5 Tln. Wasser; leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol (H., v. D., *A.* **204**, 96, 115 Anm.). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 392. — Liefert beim Erhitzen für sich auf ca. 170—190° (H., v. D., *A.* **204**, 106; Ca.), beim Kochen mit Eisessig (H., v. D., *B.* **14**, 974) oder besser mit Eisessig, der ca. 10% Essigsäureanhydrid enthält (Weidel, Brix, *M.* **3**, 604), Cinchomeronsäure. Ist beständig gegen heiße konzentrierte Salpetersäure oder alkal. Kaliumpermanganat-Lösung; wird von saurer Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad rasch oxydiert (H., v. D., *A.* **204**, 97). Gibt beim Erhitzen mit Natriumamalgam in verd. Kalilauge, Ansäuern der Lösung und Eindampfen der Flüssigkeit Cinchonsäure (Bd. XVIII, S. 483) und Ammoniak (W., *A.* **173**, 104; vgl. W., Br.). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf dem Wasserbad Cinchomeronsäure-methylbetain (S. 158) (Roser, *A.* **234**, 118). Beim Erwärmen mit Methyljodid und überschüssiger Soda-Lösung auf dem Wasserbad erhält man Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-methylbetain (S. 184) (Kirpal, *M.* **26**, 63). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung von Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure bildet sich Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-α.γ-dimethylester-hydrochlorid (Rint, *M.* **18**, 225; vgl. Ro., *A.* **234**, 125). Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure oder beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Versetzen des (nicht näher beschriebenen) Chlorids mit Alkohol Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-α.γ-diäthylester und Cinchomeronsäure-diäthylester (Ri., *M.* **18**, 224, 226; vgl. Dobbie, Ramsay, *Soc.* **35**, 194). Bei 8-tägiger Einw. von Essigsäureanhydrid bei 30—40° bildet sich Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-β.γ-anhydrid (Syst. No. 4330) (K., *M.* **26**, 53). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man Cinchomeronsäureanhydrid (Syst. No. 4298) (K., *M.* **26**, 53). — Die Lösung der reinen Substanz wird auf Zusatz von Ferrosalzen blaßrot (H., v. D., *A.* **204**, 96).

$K_3C_8H_2O_6N + 3H_2O$. Blättchen (Hoogewerff, van Dorp, *A.* **204**, 100). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Dobbie, Ramsay, *Soc.* **35**, 192). — $Cu(C_8H_4O_6N)_2 + 2H_2O$. Krystalle (Skraup, *A.* **201**, 318). — $CuC_8H_3O_6N + 3^1/_2H_2O$. Hellblaue, mikroskopische Prismen (Sk.). — $Cu_3(C_8H_2O_6N)_2 + 9(?)H_2O$. Hellblauer, schleimiger Niederschlag (Sk.). — $AgC_8H_4O_6N + C_8H_5O_6N + 2^1/_2H_2O$. Säulen (H., v. D.). — $Ag_2C_8H_3O_6N + H_2O$. Nadeln (H., v. D.), Prismen (Sk.). — $Ag_3C_8H_2O_6N + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag (H., v. D.). Bläht sich beim Erhitzen stark auf unter Bildung einer schwarzgrünen Masse (Sk.). — $CaC_8H_3O_6N + 2^1/_2H_2O$. Krystallinische Masse (Sk.). — $Ca_3(C_8H_2O_6N)_2 + 14(?)H_2O$. Mikroskopische Nadeln (H., v. D.; Sk.). Schwer löslich in Wasser (Weidel, *A.* **173**, 102). — $Ba_3(C_8H_2O_6N)_2 + 12H_2O$ (H., v. D.). — $Ba_3(C_8H_2O_6N)_2 + 16H_2O$. Nadeln (H., v. D.). — $Cd_3(C_8H_2O_6N)_2 + 6H_2O$. Krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure (W., *B.* **12**, 416).

Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-β-methylester $C_9H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-β.γ-anhydrid (Syst. No. 4330) mit überschüssigem Methanol (Kirpal, *M.* **26**, 55). — Tafeln (aus Wasser). F: 170°. — Gibt mit siedender methylalkoholischer Salzsäure Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-trimethylester. Mit wäßr. Ammoniak bildet sich Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-β-amid.

CO_2H / $\cdot CO_2\cdot CH_3$ / N / $\cdot CO_2H$

Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-α.γ-dimethylester $C_{10}H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Kirpal, *M.* **26**, 59. — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung von Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure und nachfolgenden Kochen des entstandenen Hydrochlorids mit Benzol (Rint, *M.* **18**, 225; vgl. Roser, *A.* **234**, 125). — Krystalle (aus Methanol). F: 165—166° (unkorr.) (Ri.), 183° (K., *M.* **26**, 59). — $C_{10}H_9O_6N + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Methanol). F: 177—178° (unkorr.) (Ri.).

$CO_2\cdot CH_3$ / $\cdot CO_2H$ / N / $\cdot CO_2\cdot CH_3$

Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-trimethylester $C_{11}H_{11}O_6N = NC_5H_2(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Sättigen einer siedenden methylalkoholischen Lösung von Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-β-methylester mit Chlorwasserstoff (Kirpal, *M.* **26**, 57). Bei Einw. von Thionylchlorid auf Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-α.γ-dimethylester und nachfolgender Behandlung des entstandenen Chlorids mit Methanol (H. Meyer, *M.* **22**, 585). — Blättchen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Essigester oder Aceton). F: 102° (K.), 97° (M.). — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln. F: 68° (M.).

Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-α.γ-diäthylester $C_{12}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KIRPAL, *M.* **26**, 59. — *B.* Neben Cinchomeronsäurediäthylester beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende alkoholische Lösung von Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure und nachfolgenden Kochen des erhaltenen Hydrochlorids mit Benzol (RINT, *M.* **18**, 224, 226; vgl. DOBBIE, RAMSAY, *Soc.* **35**, 194). Beim Behandeln von Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure mit Phosphorpentachlorid und Versetzen des entstandenen Chlorids mit Alkohol (RI.; vgl. D., RA.). — Krystalle (aus Benzol). F: 118° (unkorr.); leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Wasser und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Äther und Ligroin (RI.). — Liefert beim Erhitzen für sich auf 150—160° oder mit alkoh. Salzsäure im Rohr auf 210° Cinchomeronsäurediäthylester (RI.). Gibt beim Aufbewahren mit bei —10° gesättigter wäßriger Ammoniak-Lösung das Ammoniumsalz des Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-diamids (RI.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 110° bildet sich Cinchomeronsäure-diäthylester-jodäthylat (S. 159) (RI.). — $C_{12}H_{13}O_6N + HCl$. Krystallpulver (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 142° (unkorr.); löslich in Wasser und Alkohol (RI.).

$CO_2 \cdot C_2H_5$ · CO_2H · $CO_2 \cdot C_2H_5$ · N

Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-triäthylester $C_{14}H_{17}O_6N = NC_5H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Man behandelt Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-α.γ-diäthylester mit Thionylchlorid und das Reaktionsprodukt mit Alkohol (H. MEYER, *M.* **22**, 586). — Flüssigkeit von Krauseminzgeruch. Kp: 300—305° (Zers.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 61°.

Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-β-amid $C_8H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-β-methylester und wäßr. Ammoniak (KIRPAL, *M.* **26**, 58). — Prismen. F: 180°. — Geht bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Cinchomeronsäureimid (Syst. No. 3591) über. — $NH_4C_8H_5O_5N_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 150° (Zers.).

CO_2H · $CO \cdot NH_2$ · CO_2H · N

Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-diamid $C_8H_7O_4N_3 = NC_5H_2(CO \cdot NH_2)_2 \cdot CO_2H$. — Ammoniumsalz $NH_4C_8H_6O_4N_3$. *B.* Beim Aufbewahren von Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-α.γ-diäthylester mit bei —10° gesättigtem wäßrigem Ammoniak (RINT, *M.* **18**, 239). Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Ammoniak und Wasser und Bildung einer nicht rein erhaltenen Verbindung $C_8H_5O_3N_3$ [vielleicht Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-amid-imid]. Zersetzt sich beim Aufbewahren mit Wasser.

Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-methylbetains $C_9H_9O_7N = (HO)(CH_3)NC_5H_2(CO_2H)_3$.

Anhydrid, Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure-methylbetain $C_9H_7O_6N = CH_3 \cdot \overset{+}{N}C_5H_2(CO_2H)_2 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Beim Erwärmen von Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure mit Methyljodid und überschüssiger Soda-Lösung auf dem Wasserbad (KIRPAL, *M.* **26**, 63). — Prismen. F: 220° (Zers.) (K.). — Geht in heißer wäßriger Lösung in Apophyllensäure (S. 158) über (K.). Spaltet beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe fast vollständig ab (GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, *M.* **24**, 712).

6-Chlor-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) $C_8H_4O_6NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6-Chlor-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4)-äthylester-(3) bei der Oxydation von 6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 52) mit siedender Kaliumpermanganat-Lösung (COLLIE, LEAN, *Soc.* **73**, 590). — Krystalle mit 2 H_2O. F: 212° (korr.). — Gibt bei der Einw. von Zinn und Salzsäure bei mäßiger Wärme Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4).

CO_2H · CO_2H · Cl · N · CO_2H

6-Chlor-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4)-äthylester-(3) $C_{10}H_8O_6NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle mit 3 H_2O. F: 169° (korr.) (COLLIE, LEAN, *Soc.* **73**, 591). — $KC_{10}H_7O_6NCl$.

CO_2H · $CO_2 \cdot C_2H_5$ · Cl · N · CO_2H

2. ***Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5), Pyridin-α.β.β'-tricarbonsäure,*** Carbodinicotinsäure $C_8H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyridin (Bd. XX, S. 252) mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (DÜRKOPF, SCHLAUGK, *B.* **21**, 835, 2707; D., GÖTTSCH, *B.* **23**, 689). Aus Chinolin-carbonsäure-(3) und Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (RIEDEL, *B.* **16**, 1615). Bei der Oxydation von 2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (S. 161) mit Kaliumpermanganat-Lösung (WEBER, *A.* **241**, 11). — Krystalle mit $1^1/_2$ oder 2 H_2O (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (W.) und in Alkohol (R.). Starke Säure; elektrisches Leit-

HO_2C · CO_2H · N · CO_2H

vermögen in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 392. — Zerfällt bei längerem Erhitzen auf ca. 150° in Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (S. 160) und Kohlendioxyd (R.; WE.). — Gibt mit Ferrosulfat eine rote Färbung (WE.; D., SCH., *B.* **21**, 836; vgl. SKRAUP, *M.* **7**, 212; WOLFF, *A.* **322**, 372 Anm.). Mit Ferrichlorid bildet sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag (WE.; D., SCH., *B.* **21**, 836). — Kupfersalz. Blaugrüner, krystallinischer Niederschlag (R.; WE.). Sehr schwer löslich in Wasser (D., SCH., *B.* **21**, 835) und in verd. Essigsäure (R.). — $Ag_2C_8H_3O_6N + 1^1/_2H_2O$. Blätter (D., G., *B.* **23**, 689). — $Ba_3(C_8H_2O_6N)_2 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (WE.).

3. ***Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.6), Pyridin-α.β.α'-tricarbonsäure*** $C_8H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) und Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (WEISS, *B.* **19**, 1309). Bei der Oxydation von Chinolin-carbonsäure-(2) mit Kaliumpermanganat in verd. Kaliumcarbonat-Lösung (v. MILLER, *B.* **24**, 1916). — Blättchen mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, sehr schwer in Äther, absol. Alkohol und Eisessig (v. M.). — Zersetzt sich oberhalb 130° in Pyridin-dicarbonsäure-(2.5) und Kohlendioxyd (W.; v. M.). Das Ammoniumsalz gibt mit Ferrosulfat eine carminrote Färbung, mit Ferrichlorid einen gelblichen Niederschlag (W.; v. M.). — $KC_8H_4O_6N + 2C_8H_5O_6N + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (W.). — $Ag_3C_8H_2O_6N$. Lichtempfindlicher Niederschlag (v. M.). — $Ca_3(C_8H_2O_6N)_2 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (W.). — $Pb_3(C_8H_2O_6N)_2 + 5H_2O$. Niederschlag (W.).

CO_2H, HO_2C, N, CO_2H

Pyridin-α.β.α'-tricarbonsäure-α'-[2-carboxy-anilid] $C_{15}H_{10}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. Als solches ist vielleicht die Pyridanthrilsäure [Syst. No. 3491, bei Dichinolyl-(2.3')], aufzufassen.

HO_2C, HO_2C, N, CO·NH·, CO_2H

4. ***Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.5), Pyridin-α.γ.β'-tricarbonsäure, Berberonsäure*** $C_8H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen von Berberin (Syst. No. 4442) mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure und Kochen der Reaktions-Lösung (WEIDEL, *B.* **12**, 410; FÜRTH, *M.* **2**, 416; MAYER, *M.* **13**, 345). — Trikline (DITSCHEINER, *B.* **12**, 413) Prismen mit 2 H_2O (aus verd. Salzsäure). Verwittert nicht an der Luft; verliert das Krystallwasser erst oberhalb 100° (MUMM, HÜNEKE, *B.* **51** [1918], 163; vgl. W.). F: 243° (F.; M., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (W.). — Beim Erhitzen der Berberonsäure und ihrer Salze findet Übergang in Pyridin-carbonsäure-(3) und Pyridin-carbonsäure-(4) statt (F.). Gibt mit Chlorwasserstoff Krystalle, die sich bei 100° zersetzen (F.). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 140° (F.) oder mit Eisessig und Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160° (M.) Cinchomeronsäure. Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat intensiv rot (W.; F.). — $KC_8H_4O_6N + 1^1/_2H_2O$. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (F.). — $K_2C_8H_3O_6N + 3H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (F.). — $K_3C_8H_2O_6N + 4^1/_2H_2O$. Zerfließliche Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (F.). — $Ag_3C_8H_2O_6N$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (W.). — $Ca_3(C_8H_2O_6N)_2 + 8H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (W.). — $Cd_3(C_8H_2O_6N)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (W.).

CO_2H, HO_2C, N, CO_2H

5. ***Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6), Pyridin-α.γ.α'-tricarbonsäure*** (Trimesitinsäure) $C_8H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 2.4.6-Trimethyl-pyridin mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (VOIGT, *A.* **228**, 31). Bei der Oxydation von 6-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.4) (S. 161) mit Kaliumpermanganat in siedenden wäßrigen Alkalien oder weniger gut mit Chromschwefelsäure (BÖTTINGER, *B.* **13**, 2048; *A.* **229**, 248). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser) (V.). F: 227° (Zers.) (V.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Äther (V.). — Zerfällt beim Sublimieren in Pyridin-carbonsäure-(4), Kohlendioxyd und andere Produkte (V.). Ist beständig gegen siedenden Eisessig (V.). — Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat violettrot (B., *B.* **13**, 2049). — $KC_8H_4O_6N + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (V.). — $K_2C_8H_3O_6N + 5H_2O$. Säulen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (V.). — $Cu_3(C_8H_2O_6N)_2 + 12H_2O$. Himmelblaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser und verd. Essigsäure (V.; B., *B.* **17**, 95). — $Ag_3C_8H_2O_6N + 1^1/_2H_2O$. Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak (B., *B.* **17**, 95; V.). — $Mg_3(C_8H_2O_6N)_2 + 12H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (V.). — $Ca_3(C_8H_2O_6N)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure (B., *B.* **17**, 94; V.). — $Ba(C_8H_4O_6N)_2 + 4H_2O$. Krystalle (V.). — $Ba_3(C_8H_2O_6N)_2 + 6H_2O$. Nadeln (B., *B.* **13**, 2049; **17**, 94; V.).

CO_2H, HO_2C, N, CO_2H

Triäthylester $C_{14}H_{17}O_6N = NC_5H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Leiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6) (VOIGT, *A.* **228**, 33, 40). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Wasser.

3.5-Dibrom-pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6) $C_8H_3O_6NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 5-tägigem Erwärmen von 3.5-Dibrom-2.4.6-trimethyl-pyridin mit Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (PFEIFFER, *B.* **20**, 1347). — Adstringierend bitter schmeckende Nadeln mit 4 H_2O. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther. — Beim Erhitzen auf 165° oder beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kalk bildet sich 3.5-Dibrom-pyridin. Ist beständig gegen siedenden Eisessig. — Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat-Lösung carminrot. — $KC_8H_2O_6NBr_2 + C_8H_3O_6NBr_2 + 6H_2O$. Nadeln. Verwittert beim Aufbewahren an der Luft. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ag_3C_8O_6NBr_2 + H_2O$. Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $Cu_3(C_8O_6NBr_2)_2 + H_2O$. Hellblaues Krystallpulver.

6. ***Pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5), Pyridin-β.γ.β'-tricarbonsäure,*** β-Carbocinchomeronsäure $C_8H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.5) auf 160° (WEBER, *A.* **241**, 23; AHRENS, *B.* **28**, 798). Beim Erhitzen des Dikaliumsalzes der Pyridinpentacarbonsäure (S. 190) auf 220°, neben Cinchomeronsäure (W., *A.* **241**, 16). Aus 4-[4-Amino-benzyl]-isochinolin (Syst. No. 3400) und wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (RÜGHEIMER, FRILING, *A.* **326**, 267). — Tafelförmige Blättchen mit 3 H_2O. Wird bei 115° wasserfrei und zersetzt sich bei ca. 261° (R., F.; vgl. W.). Schwer löslich in kaltem Wasser (W.). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 392. Gibt mit Ferrosulfat-Lösung keine Färbung (W.). — $Cu_3(C_8H_2O_6N)_2 + 2CuC_8H_3O_6N + 24H_2O$. Dunkelblaue Krystalle (W.). — $Ag_3C_8H_2O_6N + 2H_2O$. Krystalle (W.; R., F.).

2. Tricarbonsäuren $C_9H_7O_6N$.

1. ***4-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5), γ-Picolin-α.β.β'-tricarbonsäure*** $C_9H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.5) bei der Oxydation von 2.4-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (S. 162) mit siedender Kaliumpermanganat-Lösung (WEBER, *A.* **241**, 22, 25). — Krystallisiert aus heiß gesättigten wäßrigen Lösungen bei raschem Erkalten in Nadeln mit 1 H_2O; bei langsamem Verdunsten entstehen Prismen mit 2 H_2O (W.). Wird bei 120° wasserfrei, färbt sich bei 204—205° gelb und zersetzt sich bei 258—260° völlig unter heftiger Gasentwicklung (W.). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 393. — Das Calciumsalz gibt bei der trocknen Destillation 4-Methyl-pyridin (W.). Mit Ferrichlorid-Lösung bildet sich ein gelber Niederschlag (W.). Die wäßr. Lösung wird beim Behandeln mit Ferrosulfat-Lösung intensiv dunkelrot (W.).

2. ***3-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.4.5) (?), β-Picolin-α.γ.β'-tricarbonsäure (?), 3-Methyl-berberonsäure (?)*** $C_9H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MUMM, HÜNCKE, *B.* **51** [1918], 152; LAWSON, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **125** [1924], 632, 638. — *B.* In geringer Menge bei der Oxydation von Corydalin (Bd. XXI, S. 217) mit konz. Salpetersäure (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **81**, 151). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Corydinsäure (S. 282) mit siedender Kaliumpermanganat-Lösung oder mit Salpetersäure (D., MARSDEN, *Soc.* **71**, 663; D., LAU.). Beim Kochen von Corydilinsäure (S. 283) mit Kaliumpermanganat-Lösung (D., MA.; D., LAU.). — Prismen mit 1 H_2O. F: 208° (D., MA.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (D., MA.). — Liefert mit Kaliumpermanganat in Kalilauge auf dem Wasserbad eine (nicht näher untersuchte) Pyridintetracarbonsäure, die beim Kochen mit Eisessig in Cinchomeronsäure übergeht (D., LAU.). Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat-Lösung schwach rotbraun (D., MA.). — $Ag_3C_9H_4O_6N$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen (D., MA.). — $Pb_3(C_9H_4O_6N)_2$. Gelatinös. Unlöslich in Wasser (D., MA.).

3. ***6-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4), α-Picolin-γ.α'.β'-tricarbonsäure*** $C_9H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (S. 85) mit Kaliumpermanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (v. MILLER, *B.* **24**, 1919). — Wurde nicht rein erhalten. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210—220°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther. — Ist beständig gegen siedenden Eisessig. Wird auf Zusatz von Ferrosulfat-Lösung rot. — $Cu_3(C_9H_4O_6N)_2 + 5H_2O$. Niederschlag.

4. ***4-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.6), γ-Picolin-α.β.α′-tricarbonsäure*** $C_9H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, TÄUBER, *B.* **17**, 2928; WEBER, *A.* **241**, 30. — *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinolin (Bd. XX, S. 407) und Kaliumpermanganat in Kaliumcarbonat-Lösung auf dem Wasserbad (v. MILLER, *B.* **24**, 1913; vgl. BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 416). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 4-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 143) mit 9 Mol Kaliumpermanganat in sehr verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (BESTHORN, O. FISCHER, *B.* **16**, 71; F., T., *B.* **17**, 2926). Neben anderen Produkten bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 2.4.6-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (S. 54) mit wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (MICHAEL, *A.* **225**, 140). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Wird zwischen 210—220° braun bis schwarz und schmilzt bei 238° unter Zersetzung (MICH.); wird von 210° an dunkel, schmilzt bei 232° und zersetzt sich bei 236° (F., T.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.6) (F., T.). Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat dunkelbraunrot (BEST., F.; F., T.). — $Ag_3C_9H_4O_6N$. Gelatinöser Niederschlag (BEST., F.). — $Ba_3(C_9H_4O_6N)_2$ (bei 150°). Amorphes Pulver (MICH.).

5. ***6-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5), α-Picolin-β.α′.β′-tricarbonsäure*** $C_9H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) und Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (WEBER, *A.* **241**, 6). — Krystalle mit 1 H_2O. F: 226° (Zers.) (W.). Elektrisches Leitvermögen in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 393. 6-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) oder ihr Kaliumsalz liefern beim Erhitzen auf 150° 2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (W.). — $KC_9H_6O_6N + C_9H_7O_6N + 6H_2O$. Krystalle (W.). — $AgC_9H_6O_6N + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (W.).

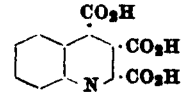
3. Tricarbonsäuren $C_{10}H_9O_6N$.

1. ***4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5), α.γ-Lutidin-β.α′.β′-tricarbonsäure*** $C_{10}H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (S. 164) und Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (WOLFF, *A.* **322**, 374). Beim Kochen des Kaliumsalzes der 2.4.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit 2 Mol Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung unter Einleiten von Kohlensäure (HANTZSCH, *A.* **215**, 53; WEBER, *A.* **241**, 20). — Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 220° (Zers.) (H.), 218° (Zers.) (Wo.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Chloroform; löslich in verd. Salzsäure (Wo.). — Liefert beim Erhitzen für sich auf 175° (WE.), beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 170° (Wo.) oder beim Kochen mit Isovaleriansäure oder Phenol (KOENIGS, MENGEL, *B.* **37**, 1336) 2.4-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5). Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit Kalk 2.4-Dimethyl-pyridin (Bd. XX, S. 244) (H.). Gibt mit Ferroammonsulfat eine hellgelbrote Färbung, die auf Zusatz von Ferrichlorid verschwindet (Wo.). Beim Kochen mit Ferrichlorid erhält man einen gelblichen Niederschlag (H.). — $KC_{10}H_8O_6N + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (H.). — $Ag_3C_{10}H_6O_6N$. Niederschlag (H.). — $Mg_3(C_{10}H_6O_6N)_2 + 10H_2O$. Amorphe Masse (H.). — $Ca_3(C_{10}H_6O_6N)_2 + 8H_2O$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — $Ba_3(C_{10}H_6O_6N)_2 + 8(?)H_2O$. Hygroskopische Nadeln (H.).

2. ***2.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5), α.α′-Lutidin-β.γ.β′-tricarbonsäure*** $C_{10}H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 4¹-Benzal-kollidin-dicarbonsäure-(3.5) (S. 176) mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung (EPSTEIN, *A.* **231**, 11). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 220°. 1000 g Wasser lösen bei 8° 1,78 g Substanz. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Gibt beim Erhitzen mit Ätzkalk im Wasserstoffstrom 2.6-Dimethyl-pyridin. — $C_{10}H_9O_6N + HCl$. Hellgelbe Spieße. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. — $(NH_4)CuC_{10}H_6O_6N + 4H_2O$. Blaue Krystalle. — $Ag_3C_{10}H_6O_6N + 3H_2O$. Niederschlag. — $Pb_3(C_{10}H_6O_6N)_2 + 6H_2O$. Niederschlag.

3. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_6N$.

Chinolin-tricarbonsäure-(2.3.4) $C_{12}H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 9-Methyl-acridin (Bd. XX, S. 470) mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (BERNTHSEN, BENDER, *B.* **16**, 1808; BER., *A.* **224**, 37). — Bräunliche



Masse. Sehr leicht löslich in Wasser (BER.). Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat, Bariumchlorid und Bleinitrat Niederschläge (BER., BEN.; BER.). — $Ag_3C_{12}H_4O_6N$. Niederschlag (BER., BEN.).

4. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_6N$.

2-Phenyl-6-[2-carboxy-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(4.5), 6-Phenyl-2-[2-carboxy-phenyl]-cinchomeronsäure $C_{20}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 2-Phenyl-7.8-benzo-cinchoninsäure (S. 113) mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge bei höchstens 50° (DOEBNER, KUNTZE, *A.* **249**, 119). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 250° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, sehr leicht in Aceton; löslich in verd. Essigsäure. — Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk 2.6-Diphenyl-pyridin (Bd. XX, S. 496). — $Ag_3C_{20}H_{10}O_6N$. Flockiger Niederschlag.

(Formel: CO_2H; $HO_2C\cdot$; $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot$ N $\cdot C_6H_5$)

D. Tetracarbonsäuren.

1. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_8N$.

Pyrrolidin-tetracarbonsäure-(2.2.5.5), Pyrrolidin-α.α.α'.α'-tetracarbonsäure $C_8H_9O_8N = \begin{array}{c} H_2C\text{——}CH_2 \\ | \qquad | \\ (HO_2C)_2C\cdot NH\cdot C(CO_2H)_2 \end{array}$.

N-Methyl-pyrrolidin-α.α.α'.α'-tetracarbonsäure-tetrakis-methylamid $C_{13}H_{23}O_4N_5 = \begin{array}{c} H_2C\text{———}CH_2 \\ | \qquad | \\ (CH_3\cdot NH\cdot CO)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CO\cdot NH\cdot CH_3)_2 \end{array}$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von α.δ-Dibrom-butan-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure-tetraäthylester mit einer 25%igen Lösung von Methylamin in Methanol (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **35**, 2071). — Prismen (aus Alkohol). F: 230—230,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Essigester und Benzol, schwer in Alkohol. — Liefert beim Verseifen mit Barytwasser eine (nicht näher beschriebene) N-Methyl-pyrrolidindicarbonsäure vom Schmelzpunkt 280—281°.

2. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_8N$.

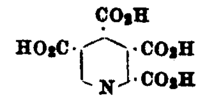
Pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-diessigsäure-(3.5), Pyrrol-α.β'-dicarbonsäure-β.α'-diessigsäure $C_{10}H_9O_8N = \begin{array}{c} HO_2C\cdot C\text{———}C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \| \qquad \| \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Durch kurzes Erwärmen des Tetraäthylesters mit alkoh. Kalilauge (FEIST, *B.* **35**, 1557). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt bei 220° unter Zersetzung und Bildung von 2.4-Dimethyl-pyrrol.

Tetraäthylester $C_{18}H_{25}O_8N = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{———}C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \| \qquad \| \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Beim Versetzen von Acetondicarbonsäurediäthylester mit Natriumnitrit in Eisessig und Kochen des Reaktionsgemisches mit Zinkstaub (FEIST, *B.* **35**, 1541, 1556). — Krystalle. F: 113° bis 113,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und heißem Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien.

3. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_8N$.

1. Tetracarbonsäuren $C_9H_5O_8N$.

1. ***Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.5), Pyridin-α.β.γ.β'-tetracarbonsäure*** $C_9H_5O_8N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2.3.4.5-Tetramethyl-pyridin (Bd. XX, S. 254) mit 1%iger Kaliumpermanganat-Lösung (AHRENS, *B.* **28**, 798). Neben 4-Methyl-



pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) bei der Oxydation von 2.4-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit siedender Kaliumpermanganat-Lösung (WEBER, *A.* **241**, 22). — Prismen mit 2 oder $3H_2O$. Wird bei 115° wasserfrei. Elektrisches Leitvermögen in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 393. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 160° in Pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5) und Kohlendioxyd (W.; A.). Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat intensiv dunkelrot (W.). — $Ag_4C_9HO_8N + Ag_3C_9H_2O_8N + H_2O$. Krystalle (W.). — $Ba_2C_9HO_8N + 4H_2O$. Niederschlag (W.).

2. ***Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.6), Pyridin-α.β.γ.α'-tetracarbonsäure*** $C_9H_5O_8N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 143) und 11 Mol Kaliumpermanganat in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* **17**, 2927). Neben anderen Produkten bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 2.4.6-Trimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (S. 54) mit wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (MICHAEL, *A.* **225**, 142). — Nadeln mit $2H_2O$. Die bei 115° getrocknete Verbindung schmilzt bei 227° (Zers.) (F., T.), die bei 100° getrocknete bei 187° (Zers.) (F., T.; M.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther (M.). Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrosulfat kirschrot (F., T.). — $Cu_2C_9HO_8N + 2^1/_2H_2O$. Hellblaugrüner, amorpher Niederschlag. Gibt das Wasser erst bei ca. 200° ab, wobei die Farbe in Olivgrün übergeht; unlöslich in siedendem Wasser und Essigsäure (M.). — $Ag_4C_9HO_8N + H_2O$. Niederschlag (F., T.). — $Ba_2C_9HO_8N + 2^1/_2H_2O$. Pulveriger Niederschlag (M.).

3. ***Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6), Pyridin-α.β.α'.β'-tetracarbonsäure*** $C_9H_5O_8N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (S. 162) mit 4 Mol Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (HANTZSCH, WEISS, *B.* **19**, 284; WEBER, *A.* **241**, 4). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser) (WEB.). Sehr leicht löslich in Wasser (H., WEISS). — Zerfällt beim Erhitzen auf 150° in Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) und Kohlendioxyd (H., WEISS). Gibt mit Ferrosalzen eine blutrote Färbung (H., WEISS). — $Cu_2C_9HO_8N + 5H_2O$. Hellblaues Pulver (H., WEISS). — $Ag_4C_9HO_8N + 2H_2O$. Niederschlag. Wird beim Erwärmen krystallinisch (H., WEISS). — $CaC_9H_3O_8N + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (H., WEISS).

2. 4-Methyl-pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6), γ-Picolin-α.β.α'.β'-tetracarbonsäure $C_{10}H_7O_8N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes der 2.4.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (S. 164) mit 4 Mol Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung (HANTZSCH, *A.* **215**, 57). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 2[1]-Oxy-2.4.5.6-tetramethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (S. 223) mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (WOLFF, *A.* **322**, 376). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 199° (Zers.) (H.), 200° (Zers.) (W.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform (H.; W.). — Liefert beim Erhitzen mit Kalk 4-Methyl-pyridin (H.). Beim Erhitzen mit Eisessig auf 130° bildet sich 4-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (S. 162) (W.). — Gibt mit Ferroammoniumsulfat eine rote Färbung, die auf Zusatz von Ferrichlorid verschwindet (H.; W.). — $KC_{10}H_6O_8N + 2H_2O$. Nadeln (H.). — $K_2C_{10}H_5O_8N + 4H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser (H.). — $Mg_2C_{10}H_3O_8N + 6H_2O$. Verliert das Wasser erst oberhalb 200° (H.). — $Ca_2C_{10}H_3O_8N + 4H_2O$. Kaum krystallinische Masse. Wird erst oberhalb 200° wasserfrei (H.).

4. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_8N$.

4-Phenyl-pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) $C_{15}H_9O_8N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit 4 Mol Kaliumpermanganat (HANTZSCH, *B.* **17**, 1515). — Krystalle mit $3H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 205—207° (Zers.) (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Äther (H.). — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen auf 170° wenig 4-Phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) und Kohlendioxyd (WEBER, *A.* **241**, 13). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kalk im Wasserstoffstrom erhält man 4-Phenyl-pyridin (H.). — Die ammoniakalische Lösung wird auf Zusatz von Ferrosalzen dunkelrot (H.). — $KC_{15}H_8O_8N + H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $Cu_2C_{15}H_5O_8N + 7H_2O$. Blaues Krystallpulver. Unlöslich in Wasser (H.). — $Ba_3(NH_4)_2(C_{15}H_5O_8N)_2 + 6H_2O$. Mikroskopische Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser (H.).

E. Pentacarbonsäuren.

Pyridinpentacarbonsäure $C_{10}H_5O_{10}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen des Kaliumsalzes der 2.4.6-Tri-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung (HANTZSCH, *A.* **215**, 62; WEBER, *A.* **241**, 15). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 2[1]-Oxy-2.4.5.6-tetramethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (S. 223) mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (WOLFF, *A.* **322**, 376). — Undeutlich krystallinische Substanz mit $2H_2O$ (aus wasserhaltigem Äther) (H.), mit $3H_2O$ (aus Wasser) (WE.). Wird bei 120° wasserfrei und zersetzt sich oberhalb 200° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Äther (H.). Starke Säure; elektrisches Leitvermögen in Wasser bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 393. — Das Dikaliumsalz liefert beim Erhitzen auf 220° Pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5) und Cinchomeronsäure (WE.). Wird von Kaliumpermanganat zu Oxalsäure oxydiert (H.). Beim Erhitzen der Salze der Pyridinpentacarbonsäure mit Kalk bildet sich wenig Pyridin (H.). Gibt beim Erhitzen mit Brom auf 170° 3.5-Dibrom-pyridin (PFEIFFER, *B.* **20**, 1351). Die neutralen Alkalisalze geben mit überschüssigen Ferrosalzen eine dunkelrote Färbung, die auf Zusatz von Eisessig allmählich in Violett übergeht; zuletzt entsteht ein violetter Niederschlag (H.). — $KC_{10}H_4O_{10}N + 2H_2O$. Fasern (H.). — $KC_{10}H_4O_{10}N + 3H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen (H.). — $K_2C_{10}H_3O_{10}N + 3^1/_2H_2O$ (WE.). Würfel (H.). — $K_5C_{10}O_{10}N$. Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; zerfließt an feuchter Luft (H.). — $Ag_4C_{10}HO_{10}N + 2H_2O$ (WE.). — $Mg_5(C_{10}O_{10}N)_2 + 12H_2O$. Niederschlag (H.). — $CaC_{10}H_3O_{10}N + ^1/_2H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (H.). — $Ca_5(C_{10}O_{10}N)_2 + 12H_2O$. Amorphes Pulver (H.). — $Ca_2(NH_4)\cdot C_{10}O_{10}N + 5H_2O$. Niederschlag. Unlöslich in wäßr. Ammoniak (H.). — $Ba_5(C_{10}O_{10}N)_2 + 11H_2O$. Mikrokrystallinisches Pulver (aus sehr verdünnter wäßriger Lösung) (H.). — Doppelsalz mit Kaliumoxalat $KC_{10}H_4O_{10}N + KC_2HO_4 + 5H_2O$. Prismen (H.).

(Formel: Pyridinring mit CO_2H in 4-Stellung, $HO_2C\cdot$ in 3- und 2-Stellung, $\cdot CO_2H$ in 5- und 6-Stellung, N)

F. Oxy-carbonsäuren.

1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_3N$.

1. 4-Oxy-pyrrolidin-carbonsäure-(2), 4-Oxy-prolin $C_5H_9O_3N$ = $\begin{array}{l}HO\cdot HC —— CH_2\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$. Existiert in 2 diastereoisomeren Reihen, die als a- und b-[4-Oxy-proline] (dl, d und l) unterschieden werden. Von diesen 6 Formen sind bis zum Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] die beiden Racemformen sowie die linksdrehende Form des a-[4-Oxy-prolins] beschrieben. Über die weiteren Stereoisomeren vgl. LEUCHS, BREWSTER, *B.* **46** [1913], 986; L., BORMANN, *B.* **52** [1919], 2086.

a) *a-[4-Oxy-prolin]* $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$.

α) *Inaktive Form, dl-a-[4-Oxy-prolin]* $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben b-[4-Oxy-prolin] beim Behandeln von δ-Chlor-α-brom-γ-valerolacton (Bd. XVII, S. 237) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (LEUCHS, *B.* **38**, 1939, 1940). Neben γ.δ-Dioxy-α-amino-n-valeriansäure beim Erhitzen von α-Amino-δ-[4-brom-phenoxy]-γ-valerolacton (Bd. XVIII, S. 622) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (E. FISCHER, KRÄMER, *B.* **41**, 2736). — Tafeln (aus Methanol). F: 261° (korr.; Zers.) (L.). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, ziemlich leicht in heißem Methanol, sehr schwer in Alkohol (L.). Die wäßr. Lösung schmeckt süß (L.). — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr bei 140—150° dl-Prolin (S. 4) (L., FELSER, *B.* **41**, 1727). — $Cu(C_5H_8O_3N)_2 + 4H_2O$. Blaue, mikroskopische Prismen (aus Wasser) (L.; FI., K.). Sehr schwer löslich in Wasser.

1-Methyl-dl-a-[4-oxy-prolin] $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1-Methyl-b-[4-oxy-prolin] beim Behandeln von δ-Chlor-α-brom-γ-valerolacton (Bd. XVII, S. 237) mit

33%iger wäßriger Methylamin-Lösung (LEUCHS, FELSER, *B.* **41**, 1732, 1734). — Prismen oder Tafeln (aus Methanol). F: 207—208° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, ziemlich leicht in Methanol, sehr schwer in Alkohol. Schmeckt stark süß. — Kupfersalz. Hellblaue Nadeln (aus Methanol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methanol, schwer in Alkohol.

1-Anilinoformyl-dl-a-[4-oxy-prolin] $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-a-[4-Oxy-prolin] und Phenylisocyanat in verd. Natronlauge (LEUCHS, FELSER, *B.* **41**, 1728). — Tafeln (aus Wasser). F: 194—195° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aceton und Essigester, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Abdampfen mit verd. Salzsäure 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-hydantoin vom Schmelzpunkt 164—165° $HO\cdot HC\!\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH\cdot CO\\ CH_2-N-CO\end{matrix}\right\rangle\! N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3636).

1-β-Naphthalinsulfonyl-dl-a-[4-oxy-prolin] $C_{15}H_{15}O_5NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-a-[4-Oxy-pyrolin] und β-Naphthalinsulfochlorid in verd. Alkalilauge (LEUCHS, *B.* **38**, 1941). — Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Essigester). F: 186—187° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und in kaltem Wasser.

β) ***Linksdrehende Form, l-a-[4-Oxy-prolin]*** $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. LEUCHS, BREWSTER, *B.* **46** [1913], 986; L., BORMANN, *B.* **52** [1919], 2086. — *B.* Bei der Hydrolyse von Gelatine mit siedender konzentrierter Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **35**, 2660; LEUCHS, FELSER, *B.* **41**, 1730; SKRAUP, V. BIEHLER, *M.* **30**, 469, 476). Zur Bildung aus einigen anderen Proteinen durch Hydrolyse mit Salzsäure vgl. ABDERHALDEN, *H.* **37**, 484, 499; FI., *H.* **39**, 156). — Tafeln (aus Wasser). Rhombisch (v. WOLFF, *B.* **35**, 2662). F: ca. 270° (Zers.) (FI., *B.* **35**, 2662; *H.* **39**, 157), 271° (unkorr.) (A., *H.* **37**, 503). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol (FI., *B.* **35**, 2662). $[\alpha]_D^{20}$: —75,7° (Wasser; p = 9) (L., Bo., *B.* **52**, 2091). Die wäßr. Lösung schmeckt stark süß (FI., *B.* **35**, 2662). — Wird beim Erhitzen mit Barytwasser bis auf 200° nicht völlig racemisiert (L., FE.; vgl. dazu L., Bo., *B.* **52**, 2088). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphor im Rohr auf 150° dl-Prolin (S. 4) (FI., *B.* **35**, 2664). — $Cu(C_5H_8O_3N)_2$. Blaue Nadeln (SK., v. B.; vgl. FI., *B.* **35**, 2663). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_5H_9O_3N + HCl$. Prismen. F: 192—194° (SK., v. B.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

1-Anilinoformyl-l-a-[4-oxy-prolin] $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-a-[4-Oxy-prolin] und Phenylisocyanat in verd. Natronlauge bei 0° (E. FISCHER, *B.* **35**, 2663). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 175° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

1-β-Naphthalinsulfonyl-l-a-[4-oxy-prolin] $C_{15}H_{15}O_5NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-a-[4-Oxy-prolin] und β-Naphthalinsulfochlorid in verd. Natronlauge (E. FISCHER, BERGELL, *B.* **35**, 3780, 3785). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 91—92° (korr.). Löslich in ca. 25 Tln. siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol.

b) ***b-[4-Oxy-prolin]*** $C_5H_9O_3N = HNC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. Inaktive Form. *B.* Neben dl-a-[4-Oxy-prolin] beim Behandeln von δ-Chlor-α-brom-γ-valerolacton (Bd. XVII, S. 237) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (LEUCHS, *B.* **38**, 1939, 1942). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 250° (korr.; Zers.) (L.). Leicht löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion, schwer in Methanol (L.). Die wäßr. Lösung schmeckt fade (L.). — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr bei 140—150° dl-Prolin (S. 4) (L., FELSER, *B.* **41**, 1728). — $Cu(C_5H_8O_3N)_2$. Tiefblaue, mikroskopische Tafeln (aus Wasser) (L.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

1-Methyl-b-[4-oxy-prolin] $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1-Methyl-dl-a-[4-oxy-prolin] beim Behandeln von δ-Chlor-α-brom-γ-valerolacton (Bd. XVII, S. 237) mit 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung (LEUCHS, FELSER, *B.* **41**, 1732). Aus b-[4-Oxy-prolin] und Methyljodid in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (L., F., *B.* **41**, 1734). — Krystalle (aus Methanol). F: 226—227° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion, ziemlich leicht in Methanol, sehr schwer in Alkohol. Die wäßr. Lösung schmeckt süßlich fade. — $Cu(C_6H_{10}O_3N)_2$. Tiefblaue Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Methanol.

1-Anilinoformyl-b-[4-oxy-prolin] $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NC_4H_6(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus b-[4-Oxy-prolin] und Phenylisocyanat in verd. Natronlauge (LEUCHS, FELSER, *B.* **41**, 1729). — Tafeln (aus Wasser). F: 187° (korr.). — Liefert beim Abdampfen mit verd. Salzsäure 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-hydantoin vom Schmelzpunkt 156—158° $HO\cdot HC\!\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot CO\\ CH_2\cdot N-CO\end{matrix}\right\rangle\! N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3636).

O.N - Di - β - naphthalinsulfonyl - b - [4 - oxy - prolin] $C_{25}H_{21}O_7NS_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NC_4H_6(CO_2H) \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Schütteln von b-[4-Oxy-pyrolin] mit überschüssigem β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von verd. Natronlauge (LEUCHS, *B.* **38**, 1942). — Nadeln (aus Chloroform + Toluol). F: 181—182° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol, löslich in warmem Benzol, fast unlöslich in Äther und Wasser.

2. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{17}O_3N$.

1. ***[3-(α-Oxy-äthyl)-piperidyl-(4)]-essigsäure, Oxydihydromerochinen*** $C_9H_{17}O_3N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \\ H_2C \text{———} NH \text{———} CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei 2—3-stündigem Erhitzen von Merochinen (S. 19) mit ca. 85%iger wäßriger Arsensäure-Lösung auf 180—190° (KOENIGS, *B.* **30**, 1335; *A.* **347**, 228). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: ca. 220° (Zers.). — Liefert mit Salzsäure das Hydrochlorid des zugehörigen Lactons (Syst. No. 4272).

2. ***4 - Oxy - 2.2.6 - trimethyl - piperidin - carbonsäure - (4)*** $C_9H_{17}O_3N = \begin{matrix} H_2C \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \\ CH_3 \cdot HC \text{———} NH \text{———} C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) beim Kochen mit konz. Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 91121; *Frdl.* **4**, 1220). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung.

Methylester $C_{10}H_{19}O_3N = HNC_5H_5(CH_3)_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung der freien Säure (Ch. F. SCH., D. R. P. 90245; *Frdl.* **4**, 1222). — Bildet ein leicht lösliches Hydrochlorid.

4-Benzoyloxy-2.2.6-trimethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{17}H_{23}O_4N = HNC_5H_5(CH_3)_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester mit Benzoylchlorid (Ch. F. SCH., D. R. P. 90245; *Frdl.* **4**, 1223). — F: ca. 100°.

4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-nitril, 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-4-cyan-piperidin, „Vinyldiacetonamin-cyanhydrin" $C_9H_{16}ON_2 = HNC_5H_5(CH_3)_3(OH) \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxo-2.2.6-trimethyl-piperidin (Bd. XXI, S. 246) mit Kaliumcyanid in kalter verdünnter Salzsäure (Ch. F. SCH., D. R. P. 91122; *Frdl.* **4**, 1217). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°.

4 - Benzoyloxy - 1.2.2.6 - tetramethyl - piperidin - carbonsäure - (4) - methylester $C_{18}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_5(CH_3)_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 101° bis 101,5° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 90245; *Frdl.* **4**, 1224). — Wirkt lokalanästhesierend (VINCI, *C.* **1897** I, 1217).

4 - p - Toluyloxy - 1.2.2.6 - tetramethyl - piperidin - carbonsäure - (4) - methylester $C_{19}H_{27}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_5(CH_3)_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystallinisch. F: ca. 116° (Ch. F. SCH., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1227).

3. ***3 - Oxy - 2.2.5.5 - tetramethyl - pyrrolidin - carbonsäure - (3)*** $C_9H_{17}O_3N = \begin{matrix} H_2C \text{———} C(OH) \cdot CO_2H \\ (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Einw. von konz. Salzsäure zuerst unter Kühlung, dann bei Siedetemperatur (PAULY, *A.* **322**, 118). — Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{17}O_3N + HCl + H_2O$. Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 226°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Nitril, 3 - Oxy - 2.2.5.5 - tetramethyl - 3 - cyan - pyrrolidin $C_9H_{16}ON_2 = \begin{matrix} H_2C \text{———} C(OH) \cdot CN \\ (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Oxo-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin-hydrochlorid und Kaliumcyanid in kaltem Wasser (PAULY, BOEHM, *B.* **34**, 2290; P., *A.* **322**, 117). — Mikroskopische Tafeln. F: 138° (Bad auf 130° vorgewärmt). Fast unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen unter Abspaltung von Blausäure.

3. 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4) $C_{10}H_{19}O_3N = \begin{matrix} H_2C \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C \text{———} NH \text{———} C(CH_3)_2 \end{matrix}$.

B. Beim Kochen des Nitrils (Triacetonamin-cyanhydrin; S. 193) mit konz. Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 91121; *Frdl.* **4**, 1219). —

Krystallpulver. F: 285° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Essigester. Leicht löslich in Alkalilaugen und in verd. Mineralsäuren.

4-Benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4) $C_{17}H_{23}O_4N = HNC_5H_4(CH_3)_4(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4) oder ihrem Hydrochlorid mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 140° (Ch. F. SCH., D. R. P. 92588; *Frdl.* **4**, 1228). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen.

4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{11}H_{21}O_3N = HNC_5H_4(CH_3)_4(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4) (Ch. F. SCH., D. R. P. 90245; *Frdl.* **4**, 1222). — Krystalle. F: 69—70°. Sehr leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln. — Wird durch kaltes Wasser langsam, durch siedendes Wasser rasch verseift. — Hydrochlorid. Krystalle.

4-Benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{18}H_{25}O_4N = HNC_5H_4(CH_3)_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester mit Benzoylchlorid auf 140° bis 145°, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Zinkchlorid (Ch. F. SCH., D. R. P. 90245; *Frdl.* **4**, 1222). — Prismen (aus Ligroin). F: 91—92°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Formiat. Krystalle. Löslich in 4 Tln. kaltem Wasser.

4-o-Toluyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{19}H_{27}O_4N = HNC_5H_4(CH_3)_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Ch. F. SCH., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1225). — F: ca. 90°.

4-p-Toluyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{19}H_{27}O_4N = HNC_5H_4(CH_3)_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem 4-Benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester (Ch. F. SCH., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1225). — F: ca. 116°.

4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{12}H_{23}O_3N = HNC_5H_4(CH_3)_4(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (Ch. F. SCH., D. R. P. 90245; *Frdl.* **4**, 1222). — Krystalle. F: 96—97°. — Wird durch Wasser leicht verseift.

4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-iminomethyläther $C_{11}H_{22}O_2N_2 = HNC_5H_4(CH_3)_4(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine kalte methylalkoholische Suspension von Triacetonamin-cyanhydrin (s. u.) (Ch. F. SCH., D. R. P. 91081; *Frdl.* **4**, 1218). — Nadeln (aus Äther). F: 160°.

4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-iminoäthyläther $C_{12}H_{24}O_2N_2 = HNC_5H_4(CH_3)_4(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Ch. F. SCH., D. R. P. 91081; *Frdl.* **4**, 1218). — Krystallinisch. F: 159°.

4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-nitril, 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-4-cyan-piperidin, Triacetonamin-cyanhydrin $C_{10}H_{18}ON_2 = HNC_5H_4(CH_3)_4(OH)\cdot CN$. *B.* Durch Zufügen von Kaliumcyanid-Lösung zu einer eiskalten Lösung von Triacetonamin (Bd. XXI, S. 249) in verd. Salzsäure (Ch. F. SCH., D. R. P. 91122; *Frdl.* **4**, 1216). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136° (Zers.).

4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{21}O_3N = CH_3\cdot NC_5H_4(CH_3)_4(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-triacetonamin-cyanhydrin (S. 195) beim Kochen mit konz. Salzsäure (Ch. F. SCH., D. R. P. 91121; *Frdl.* **4**, 1219). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (TIETZE, *C.* **1898** II, 1081; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 726). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Ch. F. SCH.). Leicht löslich in siedendem Wasser (Ch. F. SCH.). — Hydrochlorid. Krystalle (Ch. F. SCH.).

4-Benzoyloxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4) $C_{18}H_{25}O_4N = CH_3\cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4) mit überschüssigem Benzoylchlorid auf ca. 140° (Ch. F. SCH., D. R. P. 92588; *Frdl.* **4**, 1228). — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{12}H_{23}O_3N = CH_3\cdot NC_5H_4(CH_3)_4(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 268°; Kp_{40}: 170° (Ch. F. SCH., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1226). — Wird durch siedendes Wasser leicht verseift (Ch. F. SCH., D. R. P. 92589). Überführung in eine Natriumverbindung: Ch. F. SCH., D. R. P. 108223; *C.* **1900** I, 1082; *Frdl.* **5**, 790.

4-Methoxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{13}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylesters und Methyljodid in siedendem Äther (Ch. F. Sch., D. R. P. 106492; *C.* **1900** I, 1081; *Frdl.* **5**, 791). — Öl.

4-Acetoxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{14}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester mit Acetanhydrid auf ca. 140° (Ch. F. Sch., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1226). — Krystalle (aus Äther). F: 64°.

4-Benzoyloxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{19}H_{27}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4) und Methyljodid in alkoh. Kalilauge (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 90245; *Frdl.* **4**, 1223, 1224; vgl. a. Merling, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **6**, 175; *C.* **1896** II, 709). — Prismen (aus Äther oder Alkohol). F: 104—105° (Ch. F. Sch., D. R. P. 90245; Vinci, *C.* **1896** II, 394), 104° (M.), 103° (Parsons, *Am. Soc.* **23**, 887). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther (V., *C.* **1896** II, 393) und Petroläther (P.). — Wirkt lokalanästhesierend (V., *C.* **1896** II, 394; **1897** I, 1217) und fand früher in Form seines Hydrochlorids unter den Bezeichnungen Eucain, Eucain A, α-Eucain als Ersatzmittel für Cocain Verwendung (Ch. F. Sch., *C.* **1896** I, 1131; **1898** II, 824; M.; Kiesel, *C.* **1896** I, 1131; vgl. Fränkel, Die Arzneimittel-Synthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 373). — Unterscheidung von Cocain, β-Eucain usw.: V., *C.* **1896** II, 394; P.; Eigel, *C.* **1903** II, 900; Candussio, *C.* **1908** II, 1749; **1909** II, 1900; Saporetti, *C.* **1909** II, 1015. — $C_{19}H_{27}O_4N + HCl$. Krystallisiert aus Wasser in Blättchen mit 1 H_2O, aus Methanol in Prismen mit $2CH_4O$ (M.; V., *C.* **1896** II, 394). F: ca. 200° (Zers.) (P.). Löslich in ca. 10 Tln. Wasser (M.; V., *C.* **1896** II, 394; P.), sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther (P.).

4-Phenacetoxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{20}H_{29}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester und Phenylessigsäurechlorid in Xylol bei ca. 140° (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1226). — Hydrochlorid. Krystallpulver.

4-Phenylchloracetoxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{20}H_{28}O_4NCl = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Ch. F. Sch., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1226). — F: 120—121°.

4-Phenylbromacetoxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{20}H_{28}O_4NBr = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem 4-Phenacetoxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester (Ch. F. Sch., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1226). — Krystalle (aus Äther). F: 117—118°.

4-o-Toluyloxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{20}H_{29}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der p-Toluylverbindung (s. u.) (Ch. F. Sch., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1226). — F: ca. 92°.

4-m-Toluyloxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{20}H_{29}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der p-Toluylverbindung (s. u.) (Ch. F. Sch., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1226). — F: ca. 104°.

4-p-Toluyloxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{20}H_{29}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von 4-p-Toluyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4) mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (Ch. F. Sch., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1226). Durch Erhitzen von 4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4) mit p-Toluylchlorid auf 140—150° und nachfolgende Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure oder durch Erhitzen von 4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester mit p-Toluylchlorid auf 130—140° (Ch. F. Sch.). — F: ca. 122°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Ligroin.

4-Cinnamoyloxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{21}H_{29}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester und Cinnamoylchlorid in Xylol bei ca. 140° (Ch. F. Sch., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1226). — Krystalle. F: 125—126°.

4-Anilinoformyloxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{19}H_{28}O_4N_2 = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylesters und Carbanilsäurechlorid in Äther (Ch. F. Sch., D. R. P. 106492; *C.* **1900** I, 1082; *Frdl.* **5**, 792). — F: 132—133°.

4-Phenylglykoloyloxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{20}H_{29}O_5N = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Vgl. hierüber Ch. F. Sch., D. R. P. 92589; *Frdl.* **4**, 1227.

4-Benzoyloxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{20}H_{29}O_4N = CH_3\cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Ligroin). F: 90° (Ch. F. Sch., D. R. P. 90245; *Frdl.* 4, 1224).

4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-nitril, 4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-4-cyan-piperidin, N-Methyl-triacetonamin-cyanhydrin $C_{11}H_{20}ON_2 = CH_3\cdot NC_5H_4(CH_3)_4(OH)\cdot CN$. *B.* Aus N-Methyl-triacetonamin (Bd. XXI, S. 250) und Kaliumcyanid in verd. Salzsäure unter Kühlung (Ch. F. Sch., D. R. P. 91122; *Frdl.* 4, 1217). — Krystallinisch. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

1-Äthyl-4-benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{20}H_{29}O_4N = C_2H_5\cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Ligroin). F: 94° (Ch. F. Sch., D. R. P. 90245; *Frdl.* 4, 1224).

1-Äthyl-4-benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{21}H_{31}O_4N = C_2H_5\cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Ligroin). F: 91—92° (Ch. F. Sch., D. R. P. 90245; *Frdl.* 4, 1224).

1-Propyl-4-benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{21}H_{31}O_4N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 95° (Ch. F. Sch., D. R. P. 90245; *Frdl.* 4, 1224). — Hydrochlorid. Nadeln und Blättchen.

1-Allyl-4-benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{21}H_{29}O_4N = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NC_5H_4(CH_3)_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Amorphes Pulver. F: 91° (Ch. F. Sch., D. R. P. 90245; *Frdl.* 4, 1224).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{13}O_3N$.

```
H2C—CH—CH·CO2H
 |  NH  CH·OH
H2C—CH—CH2
```

1. ***3-Oxy-nortropan-carbonsäure-(2), Nortropanol-(3)-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. Von dieser Formel sind theoretisch 4 diastereoisomere Reihen ableitbar, jede 2 enantiostereoisomere optisch aktive Formen und die zugehörige inakt. Form umfassend. Bekannt sind 2 aktive 3-Oxy-nortropan-carbonsäuren-(2), die 2 verschiedenen, durch räumliche Anordnung des Hydroxyls sich unterscheidenden Reihen angehören, das Nor-l-ekgonin und das Nor-d-pseudoekgonin. Von den N-Methylderivaten sind bis zum Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] 2 aktive, dem Nor-l-ekgonin und Nor-d-pseudoekgonin sterisch entsprechende Formen, das l-Ekgonin und d-Pseudoekgonin und die zugehörigen inaktiven Formen (dl-Ekgonin und dl-Pseudoekgonin) beschrieben worden; später wurde von Willstätter, Wolfes, Mäder (*A.* **434** [1923], 114, 136) eine dritte inaktive Form dargestellt. Der 3-Benzoyloxy-tropan-carbonsäure-(2)-methylester war bis zum Literatur-Schlußtermin in 2 aktiven, dem l-Ekgonin und d-Pseudoekgonin sterisch entsprechenden Formen, dem l-Cocain und d-Pseudococain, sowie der diesem entsprechenden inaktiven Form, dem dl-Pseudococain, bekannt; später erhielten Willstätter, Wolfes, Mäder (*A.* **434**, 113, 129) auch das dem l-Cocain entsprechende dl-Cocain und spalteten die inaktiven Formen in die aktiven Komponenten. — Zur Stereochemie der Ekgoninformel vgl. Gadamer, *Ar.* **239**, 663; Ga., Amenomiya, *Ar.* **242**, 1; Willstätter, Bommer, *A.* **422** [1920], 22.

```
H2C—CH—CH·CO2H
 |  NH  CH·OH
H2C—CH—CH2
```

a) ***Nor-l-ekgonin***, „Cocayloxyessigsäure" $C_8H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Willstätter, Müller, *B.* **31**, 2655. — *B.* Beim Behandeln von salzsaurem l-Ekgonin mit Kaliumpermanganat in verd. Soda-Lösung (Einhorn, *B.* **21**, 3033; Boehringer & Söhne, D. R. P. 48274; *Frdl.* **2**, 516). Beim Erhitzen von O-Benzoyl-nor-l-ekgonin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (Ein., *B.* **21**, 3031). — Nadeln (aus wasserhaltigem Methanol + Äther). F: 233°; sehr leicht löslich in Wasser (Ein.; B. & S.). — $C_8H_{13}O_3N + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Methanol + Äther) (Ein.; B. & S.). — $C_8H_{13}O_3N + HCl + AuCl_3$. Krystallisiert aus Wasser in gelben Nadeln mit 2 H_2O, aus Alkohol in alkoholhaltigen Prismen (Ein.). Das aus Wasser, Alkohol oder Eisessig umkrystallisierte Salz ist monoklin sphenoidisch (Lehmann, *B.* **21**, 3033; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 865). F: 211°; schwer löslich in Wasser (Ein.).

A. Funktionelle Derivate des Nor-l-ekgonins mit unveränderter NH-Gruppe.

O-Benzoyl-nor-l-ekgonin $C_{15}H_{17}O_4N = HNC_7H_{10}(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln einer verdünnten sodaalkalischen Lösung von O-Benzoyl-l-ekgonin mit Kaliumpermanganat (EINHORN, *B.* **21**, 3030; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 48274; *Frdl.* **2**, 516). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 230° (Zers.) (EIN.). Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen; geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100°, teilweise auch schon beim Eindampfen mit Salzsäure in Nor-l-ekgonin über (EIN.). — $C_{15}H_{17}O_4N + HCl + 2H_2O$. Blättchen. F: 217—218° (EIN.). — $C_{15}H_{17}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus säurehaltigem Wasser). F: 228° (Zers.) (EIN.). — $2C_{15}H_{17}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + aq$. Gelbrote Warzen (aus Wasser). F: ca. 233° (EIN.). — Zur physiologischen Wirkung vgl. POULSSON, *Ar. Pth.* **27**, 305.

Methylester $C_{16}H_{19}O_4N = HNC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von O-Benzoyl-nor-l-ekgonin (EINHORN, *B.* **21**, 3032, 3441). — Öl. — Zur physiologischen Wirkung vgl. POULSSON, *Ar. Pth.* **27**, 304; EHRLICH, EINHORN, *B.* **27**, 1873. — $C_{16}H_{19}O_4N + HI$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich (EIN.). — $C_{16}H_{19}O_4N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 181—182°. Schwer löslich in Wasser (EIN.).

Äthylester $C_{17}H_{21}O_4N = HNC_7H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von O-Benzoyl-nor-l-ekgonin (EINHORN, *B.* **21**, 3032, 3442). — Öl. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz in wäßr. Lösung entsteht ein Nitrosoderivat (S. 204) (EIN., FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1487). — Zur physiologischen Wirkung vgl. POULSSON, *Ar. Pth.* **27**, 302. — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Essigester + Äther oder aus Alkohol + Äther) (EIN.). — $C_{17}H_{21}O_4N + HBr$. Nadeln (aus Essigester) (EIN.). — $C_{17}H_{21}O_4N + HI$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich (EIN.). — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$. Bernsteingelbe Krystalle (aus säurehaltigem Alkohol). F: 160,5°. Schwer löslich in Wasser (EIN.).

Propylester $C_{18}H_{23}O_4N = HNC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die propylalkoholische Lösung von O-Benzoyl-nor-l-ekgonin (EINHORN, *B.* **21**, 3441, 3443). — Nadeln. F: ca. 56—58°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Ligroin. — $C_{18}H_{23}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Essigester). — $C_{18}H_{23}O_4N + HBr$. Nadeln (aus Essigester).

B. Funktionelle Derivate des Nor-l-ekgonins mit veränderter NH-Gruppe.

1. N-Methyl-nor-l-ekgonin (l-Ekgonin) und seine durch Veränderung der Hydroxyl- und Carboxylgruppe entstandenen Derivate.

```
H2C—CH——CH·CO2H
 |   N·CH3  CH·OH
H2C—CH——CH2
```

l-Ekgonin $C_9H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1540, 2499; WI., MÜLLER, *B.* **31**, 2655. — *B.* Beim Behandeln von salzsaurem Anhydroekgonin (S. 31) mit Kaliumpermanganat in verd. Soda-Lösung (EINHORN, *B.* **21**, 3036). Bei der Einw. von Salzsäure in der Hitze auf O-Benzoyl-l-ekgonin (MERCK, *B.* **18**, 1594; SKRAUP, *M.* **6**, 559), O-Benzoyl-l-ekgonin-methylester (Cocain) (WÖHLER, LOSSEN, *A.* **121**, 372; LO., *A.* **133**, 363), O-Cinnamoyl-l-ekgonin-methylester („Cinnamylcocain") (LIEBERMANN, *B.* **21**, 3374; **22**, 2661), β-Truxinsäure-bis-[2-carbomethoxy-tropylester] („β-Truxillin") (S. 201) oder α-Truxillsäure-bis-[2-carbomethoxy-tropylester] („α-Truxillin") (S. 202) (LIE., *B.* **21**, 2345, 2351). — Gewinnung aus dem Gemisch von Nebenalkaloiden der Cocablätter durch Kochen mit Salzsäure: LIE., GIESEL, *B.* **21**, 3197; D. R. P. 47602; *Frdl.* **2**, 513. — Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol); verliert das Krystallwasser bei 120—130° (LOSSEN, *A.* **133**, 364). Monoklin sphenoidisch (TSCHERMAK, *A.* **133**, 365; FOCK, *B.* **21**, 2352; STEINMETZ; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 883). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 198°, wasserfrei bei 205° (LIEBERMANN, *B.* **21**, 2351). Dichte und Brechung einer wäßrigen Lösung: EIJKMAN, *B.* **25**, 3073. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1194,3 kcal/Mol (GAUDECHON, *Bl.* [4] **1**, 684). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 62). 1 g löst sich bei 17° in 4,6 cm³ Wasser und in 67 cm³ 95%igem Äthylalkohol, bei 19,2° in 18,5 cm³ Methanol, bei 20,6° in 77 cm³ Essigester; sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol und Ligroin (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **124**, 1159). $[\alpha]_D^{15}$: —45° (Wasser; c = 5) (HESSE, *Pharm. J.* [3] **21**, 1112). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (LO., *A.* **133**, 365). Hydrolyse des Hydrochlorids: VELEY, *Soc.* **95**, 3.

l-Ekgonin wandelt sich beim Kochen mit Kalilauge, langsam auch beim Kochen mit Soda-Lösung, in d-Pseudoekgonin um (EINHORN, MARQUARDT, *B.* **23**, 470, 981; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 518). Wird durch Behandeln mit Kaliumpermanganat-Lösung in Nor-l-ekgonin übergeführt (EIN., *B.* **21**, 3033; B. & S., D. R. P. 48274; *Frdl.* **2**,

516). Liefert bei gelinder Oxydation mit Chromschwefelsäure Tropinon (Bd. XXI, S. 258) (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **31**, 2666; WI., BODE, *B.* **33**, 415), bei energischer Oxydation d-Tropinsäure (S. 123) und l-Ekgoninsäure (S. 287) (LIEBERMANN, *B.* **23**, 2519; **24**, 607; vgl. WI., BO., *B.* **34**, 520). l-Ekgonin geht in Anhydroekgonin über beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 140° (EIN., MAR., *B.* **23**, 472; GADAMER, AMENOMIYA, *Ar.* **242**, 2) oder mit 25%iger Schwefelsäure auf 140—160° (HESSE, *A.* **271**, 183) sowie beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Phosphoroxychlorid zum Sieden (EIN., *B.* **20**, 1221) oder mit Phosphorpentachlorid in Chloroform im Rohr auf 100° (MERCK, *B.* **19**, 3003) oder mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 140° (EIN., *B.* **21**, 3035 Anm.). Bei der trocknen Destillation von l-Ekgonin mit Kalk und Zinkstaub bildet sich neben anderen Produkten α-Äthyl-pyridin (STOEHR, *B.* **22**, 1127). Zersetzt sich bei der Destillation mit Bariumhydroxyd unter Bildung von Kohlendioxyd und Methylamin (MERCK, *B.* **19**, 3002). l-Ekgonin liefert beim Kochen mit Methyljodid und Methanol [l-Ekgonin]-jodmethylat (HESSE, *J. pr.* [2] **65**, 92); erhitzt man mit alkoh. Methyljodid-Lösung im Rohr auf 100°, so entsteht nur jodwasserstoffsaures l-Ekgonin (Lo., *A.* **133**, 367). Durch Einw. von Benzoesäureanhydrid auf die heißgesättigte wäßrige Lösung bei 100° erhält man O-Benzoyl-l-ekgonin (LIE., GIESEL, *B.* **21**, 3198; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 47713; *Frdl.* **2**, 513). — l-Ekgonin schmeckt schwach süßlichbitter (Lo., *A.* **133**, 365). Wirkt nicht anästhesierend; zur physiologischen Wirkung vgl. EHRLICH, EINHORN, *B.* **27**, 1870; POULSSON in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 149. — Zum Nachweis von l-Ekgonin vgl. PROELSS, *C.* **1901** II, 1321. Bestimmung in Coca-Alkaloiden: DE JONG, *R.* **25**, 5; *C.* **1908** I, 559; GRESHOFF, *C.* **1907** II, 1023.

$2C_9H_{15}O_3N + HCl + H_2O$. Prismen (aus Wasser) (HESSE, *Pharm. J.* [3] **21**, 1111), Nadeln (aus wasserhaltigem Methanol) (WILLSTÄTTER, BODE, *A.* **326**, 60). Hygroskopisch (H.; W., B.). Sehr leicht löslich in wasserhaltigem, schwer in warmem wasserfreiem Methanol (W., B.). — $C_9H_{15}O_3N + HCl$. Tafeln (aus Wasser), Würfel (aus 93%igem Alkohol). Triklin (LEHMANN, *B.* **21**, 3036; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 866). F: 246° (LIEBERMANN, *B.* **21**, 2351; WI., Bo.). Schwer löslich in Alkohol (LIE.). $[\alpha]_D$: —57° (Wasser) (EINHORN, *B.* **22**, 1495); $[\alpha]_D^{15}$: —59,4° (Wasser; c = 10) (HE.). — $C_9H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3$. Krystallisiert aus Wasser in gelben Prismen mit 2 H_2O (EIN., *B.* **21**, 3037), aus Alkohol in regulären Würfeln, aus wasserhaltigem Alkohol in rhombischen oder monoklinen Prismen (LEHMANN, *B.* **21**, 3037; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 866). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 202° (EIN.). — $2C_9H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Spieße (aus verd. Alkohol) (LOSSEN, *A.* **133**, 365). F: 226° (LIE., *B.* **21**, 2351). Leicht löslich in Wasser (Lo.).

a) Derivate des l-Ekgonins, die nur durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

O-Benzoyl-l-ekgonin $C_{16}H_{19}O_4N = CH_3\cdot NC_7H_{10}(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *V.* und *B.* Wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung von l-Cocain aus den Cocablättern erhalten (MERCK, *B.* **18**, 1594; SKRAUP, *M.* **6**, 556). Entsteht durch Behandeln einer heißgesättigten wäßrigen Lösung von l-Ekgonin mit Benzoesäureanhydrid bei 100° (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **21**, 3198; D. R. P. 47602; *Frdl.* **2**, 513). Bei mehrstündigem Kochen von l-Cocain mit Wasser (EINHORN, *B.* **21**, 48). — Prismen mit 4 H_2O (aus Wasser) (SK.). Rhombisch bisphenoidisch (FOCK, *B.* **21**, 3199; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 887). Schmilzt wasserhaltig bei 86° bis 87° (LIE., GIE.), 92° (HESSE, *A.* **271**, 182), wasserfrei bei 195° (LIE., GIE.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1973,9 kcal/Mol (GAUDECHON, *Bl.* [4] **1**, 684). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, leicht in heißem Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalien (SK.). $[\alpha]_D^{15}$: —44,6° [absol. Alkohol; c = 3 (wasserhaltig)] (HESSE, *Pharm. J.* [3] **21**, 1111). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral (SK.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung Bernsteinsäure (EINHORN, *B.* **21**, 49) und O-Benzoyl-nor-l-ekgonin (EIN., *B.* **21**, 3030; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 48274; *Frdl.* **2**, 516). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° Benzoesäure und l-Ekgonin (MERCK, *B.* **18**, 1594; SK.). Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Benzoesäure (SK.) und d-Pseudoekgonin (EIN., MARQUARDT, *B.* **23**, 469; B. & S., D. R. P. 53338; *Frdl.* **2**, 518). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol (MERCK, *B.* **18**, 2265) oder mit Methyljodid, Natriummethylat und Methanol (SK., *M.* **6**, 561) im Rohr auf 100° oder beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (LIE., GIE., *B.* **21**, 3197, 3200) erhält man l-Cocain. — Wirkt nicht anästhesierend; zur physiologischen Wirkung vgl. STOCKMANN, *Pharm. J.* [3] **16**, 897; *J.* **1886**, 1865; EHRLICH, EIN., *B.* **27**, 1870. — $C_{16}H_{19}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (SK.). — $C_{16}H_{19}O_4N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Tafeln (aus Alkohol) (HESSE, *Pharm. J.* [3] **21**, 1111).

O-Cinnamoyl-l-ekgonin $C_{18}H_{21}O_4N = CH_3\cdot NC_7H_{10}(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von l-Ekgonin mit Zimtsäureanhydrid und Wasser im Wasserbad (LIEBERMANN,

B. **21**, 3373). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 216° (Zers.). — Wird durch Kochen mit Salzsäure in Zimtsäure und l-Ekgonin gespalten. — $C_{18}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$. Niederschlag.

β-Truxinsäure-bis-[2-carboxy-tropylester], „δ-Isatropylekgonin"

$$C_{36}H_{42}O_8N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot NC_7H_{10}(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot HC\text{—}CH\cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \quad\;\; | \\ CH_3\cdot NC_7H_{10}(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot HC\text{—}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

. *B.* Beim Erhitzen von l-Ekgonin mit β-Truxinsäure-anhydrid (Bd. XVII, S. 536) in Benzol (LIEBERMANN, DRORY, *B.* **22**, 680). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leicht in Ammoniak und Säuren. — Zerfällt beim Kochen mit Mineralsäuren in die Komponenten. — $C_{36}H_{42}O_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelber, amorpher Niederschlag.

O-Anisoyl-l-ekgonin $C_{17}H_{21}O_5N = CH_3\cdot NC_7H_{10}(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von l-Ekgonin mit Anissäureanhydrid und Wasser (LIEBERMANN, *B.* **22**, 132). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 194°.

b) Derivate des l-Ekgonins, die durch Veränderung der Carboxylgruppe bezw. dieser und der Hydroxylgruppe entstanden sind.

[l-Ekgonin]-methylester $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3\cdot NC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von l-Ekgonin (EINHORN, KLEIN, *B.* **21**, 3336; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 47713; *Frdl.* **2**, 514). Gewinnung aus den Nebenalkaloiden der Cocablätter durch Erhitzen mit methylalkoholischer Schwefelsäure: Höchster Farbw., D.R.P. 76433; *Frdl.* **3**, 979. — Flüssigkeit. Kp_{15}: 177° (WILLSTÄTTER, BODE, *A.* **326**, 77). — Geht beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° in [l-Ekgonin]-amid über (EIN., KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 963). Das Hydrochlorid wird durch warme starke Mineralsäuren unter Bildung von l-Ekgonin zersetzt (B. & S., D. R. P. 47713). Beim Kochen von [l-Ekgonin]-methylester mit Kalilauge erhält man d-Pseudoekgonin (EIN., MARQUARDT, *B.* **23**, 469; B. & S., D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 517). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Benzoylchlorid entsteht l-Cocain (EIN., KL.; B. & S., D. R. P. 47713). — [l-Ekgonin]-methylester wirkt nicht anästhesierend (EHRLICH, EIN., *B.* **27**, 1870). — $C_{10}H_{17}O_3N + HCl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). F: 212° (Zers.) (EIN., KL.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther, Benzol und Benzin (B. & S.).

O-Isovaleryl-l-ekgonin-methylester $C_{15}H_{25}O_4N = CH_3\cdot NC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem l-Ekgonin mit Isovalerylchlorid im Wasserbad (EINHORN, KLEIN, *B.* **21**, 3337; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 47713; *Frdl.* **2**, 515). — Öl. Schwer löslich in Wasser (B. & S.). — $2C_{15}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Blättchen (EIN., K.).

O-Benzoyl-l-ekgonin-methylester, l-Cocain, gewöhnlich schlechthin Cocain genannt $C_{17}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—CH———CH·CO2·CH3
|   |      |
|   N·CH3  CH·O·CO·C6H5
|   |      |
H2C—CH———CH2
```

V. In den Blättern von Erythroxylon Coca (NIEMANN, *Ar.* **153**, 146, 291; *A.* **114**, 215; *J.* **1860**, 365). Über den Alkaloid-Gehalt von Cocablättern verschiedener Herkunft und verschiedenen Alters vgl. HARTWICH, *Ar.* **241**, 622; DE JONG, *R.* **25**, 233; **27**, 16; *C.* **1908** II, 1613; TSCHIRCH, Handbuch der Pharmakognosie, 2. Aufl., Bd. III [Leipzig 1923], S. 321; HENRY, The Plant Alkaloids, 2. Aufl. [London 1924], S. 95.

B. Beim Erhitzen von l-Ekgonin mit Benzoesäureanhydrid und Methyljodid im Rohr auf 100° (MERCK, *B.* **18**, 2953). Aus O-Benzoyl-l-ekgonin beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol (MERCK, *B.* **18**, 2265) oder mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (SKRAUP, *M.* **6**, 561) im Rohr auf 100°, besser beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **21**, 3197, 3200). Beim Erhitzen von salzsaurem [l-Ekgonin]-methylester mit Benzoylchlorid im Wasserbad (EINHORN, KLEIN, *B.* **21**, 3337; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 47713; *Frdl.* **2**, 514). — Zur *Darst.* von Cocain aus den Cocablättern vgl. EMDE in ULLMANNs Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 453; SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 327. Ältere Angaben über die Gewinnung von Cocain aus Cocablättern: WÖHLER, LOSSEN, *A.* **121**, 374; LOSSEN, *A.* **133**, 351; SQUIBB, *Pharm. J.* [3] **15**, 775, 796; **16**, 67; *Chem. N.* **51**, 90, 98; *J.* **1885**, 1713, 1714; BIGNON, *J.* **1885**, 1714; LÉVY, *C.* **1904** II, 238; DE JONG, *R.* **25**, 311.

Physikalische Eigenschaften. Prismen (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (TSCHERMAK, *A.* **133**, 355; FOCK, *B.* **21**, 3200; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 887). F: 98° (NIEMANN, *Ar.* **153**, 292; *A.* **114**, 216; *J.* **1860**, 366; MERCK, *B.* **18**, 2265). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 2147,11 kcal/Mol (GAUDECHON, *Bl.* [4] **1**, 1684). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 377; *Fr.*

43, 165. Cocain-Krystalle zeigen blaue Fluorescenz (REICHARD, *C.* **1907** II, 1423). Cocain ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 61). Dielektr.-Konst. bei 20°: 3,1 ($\lambda = 63$) (STEWART, *Soc.* **93**, 1061). 1 Tl. löst sich bei 12° in 704 Tln. Wasser (NIE.; vgl. PAUL, *J.* **1885**, 1719), bei 18—22° in 563 Tln. Wasser, 8,6 Tln. Äther, 394 Tln. mit Äther gesättigtem Wasser, 1,7 Tln. Essigester, 1 Tl. Benzol, 42 Tln. Petroläther (Kp: 59—64°) (BECKURTS, MÜLLER, *C.* **1903** I, 1142). Leicht löslich in Alkohol (NIE.). 100 Tle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 17° 18,5 Tle. Cocain (SCHINDELMEISER, *Ch. Z.* **25**, 129). Löslich in flüssigem Ammoniak (SHERRY, *C.* **1908** I, 200). $[\alpha]_D^{20}$: —16,3° (Chloroform; p = 10 bis 25) (ANTRICK, *B.* **20**, 321), —24,0° (flüssiges Ammoniak; c = 4) (SH., *C.* **1908** I, 200). Reagiert in wäßr. Lösung alkalisch gegen Lackmus, neutral gegen Phenolphthalein (FLÜCKIGER, *Pharm. J.* [3] **16**, 602). Leicht löslich in verd. Säuren unter Salzbildung (NIE.). Ammoniak, Soda und Ätzalkalien fällen aus der verd. Lösung des salzsauren Cocains die freie Base (LOSSEN, *A.* **133**, 356); der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag löst sich wieder auf Zusatz von Wasser, von überschüssigem Ammoniak oder Soda; setzt man soviel Wasser hinzu, daß eben Lösung erfolgt, so scheidet sich bald krystallines wasserfreies Cocain ab (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **21**, 3201). Abscheidung aus verdünnter wäßriger Lösung durch Zinkrhodanid: HENRIQUES, D. R. P. 77437; *Frdl.* **4**, 1207. Verhalten der wäßrigen neutralen oder sauren Lösungen verschiedener Cocainsalze gegen Chloroform: SIMMER, *Ar.* **244**, 675. Hydrolyse des Hydrochlorids: VELEY, *Soc.* **95**, 4, 763. Einfluß auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. Ch.* [8] **9**, 119.

Chemisches Verhalten. Cocain zersetzt sich schon beim Eindampfen in wäßr. Lösung (PAUL, *J.* **1885**, 1719); bei mehrstündigem Kochen mit Wasser erfolgt vollständige Verseifung zu O-Benzoyl-l-ekgonin (EINHORN, *B.* **21**, 48). Wird durch Eindampfen mit konz. Salzsäure unter Bildung von Benzoesäure und l-Ekgonin zersetzt; beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100° oder mit verd. Schwefelsäure entsteht daneben auch Benzoesäuremethylester (WÖHLER, LOSSEN, *A.* **121**, 372; LO., *A.* **133**, 361, 362). Liefert beim Kochen mit Kalilauge Benzoesäure und d-Pseudoekgonin (EIN., MARQUARDT, *B.* **23**, 469; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 518); d-Pseudoekgonin entsteht auch beim Behandeln mit Bariumhydroxyd oder anderen Alkalien (B. & S., D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 517; vgl. CALMELS, GOSSIN, *C. r.* **100**, 1143; *J.* **1885**, 1715). Cocain liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff das Perbromid $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + 2Br$ (S. 200) (DE JONG, *R.* **25**, 7; vgl. MOREL, LEULIER, DENOYEL, *Bl.* [4] **45** [1929], 443). Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 140° entsteht Anhydroekgonin (EIN., *B.* **21**, 3035). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure erhält man O-[3-Nitro-benzoyl]-l-ekgonin-methylester (EIN., HIS, *B.* **27**, 1876). Beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° wird [l-Cocain]-jodmethylat gebildet (EIN., *B.* **21**, 3041; B. & S., D. R. P. 48273; *Frdl.* **2**, 517).

Physiologisches Verhalten. Cocain schmeckt schwach bitter und hinterläßt auf der Zunge ein taubes Gefühl (NIEMANN, *Ar.* **153**, 291; *A.* **114**, 216; *J.* **1860**, 366). Cocain ist ein Nervengift, es hebt bei lokaler Applikation die Empfindlichkeit der sensiblen Nervenendigungen und die Leitfähigkeit der sensiblen Nervenbahnen auf und ist daher ein Lokalanästhetikum; wirkt auch mydriatisch; zur physiologischen Wirkung vgl. EHRLICH, EINHORN, *B.* **27**, 1870; POULSSON in HEFFTERs Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 103 ff.; H. H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 151 ff. Über Zersetzung und Ausscheidung von Cocain im tierischen Organismus vgl. WIECHOWSKI, *Ar. Pth.* **46**, 155; POULSSON in HEFFTERs Handbuch, Bd. II, S. 125. Verhalten gegen Enzyme: GONNERMANN, *C.* **1906** II, 618; **1907** I, 168.

Verwendung. Cocain wird (hauptsächlich in Form seines Hydrochlorids) in der Medizin als Lokalanästhetikum verwendet. Zur Verwendung in der Therapie und als Rauschgift vgl. H. H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 160 ff.

Analytisches. Der *Nachweis* von Cocain kann durch Identifizierung der beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehenden Spaltungsprodukte Benzoesäure und Methanol erfolgen (vgl. BIEL, *Ar.* **224**, 305; FLÜCKIGER, *J.* **1886**, 1704; *C.* **1891** I, 472; LERCH, SCHAERGES, *C.* **1889** II, 814; AURELJ, *C.* **1904** II, 1257). Beim Behandeln von Cocainsalzen mit alkoh. Kalilauge (FERREIRA DA SILVA, *Bl.* [3] **4**, 472; *J.* **1890**, 2527; vgl. BÉHAL, *Bl.* [3] **4**, 690; [4] **15** [1914], 565) oder beim Erwärmen von salzsaurem Cocain mit äthylschwefelsaurem Kalium und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure (REICHARD, *Ch. Z.* **28**, 299) tritt Pfefferminzgeruch auf. Versetzt man eine Lösung von 0,01 g salzsaurem Cocain in 16 cm³ Wasser mit 4 cm³ einer gesättigten Kaliumpermanganat-Lösung, so scheiden sich rasch violette Blättchen von Cocain-Permanganat aus (GIESEL, *Ar.* **224**, 305; *C.* **1890** I, 352; vgl. FLÜ., *J.* **1886**, 1704; BECKURTS, LIST, *J.* **1886**, 1975). Beim Versetzen einer mehr als 1%igen Cocain-Lösung mit konz. Kaliumdichromat-Lösung bildet sich ein citronengelber Niederschlag von chromsaurem Cocain; löst man diesen durch vorsichtigen Zusatz von Wasser und gibt 1 Tropfen konz. Salzsäure zu, so scheidet sich der Niederschlag sofort wieder aus

(PARSONS, *Am. Soc.* **23**, 890; vgl. MEZGER, *C.* **1890** I, 352; MÜLLER, *C.* **1890** II, 818; SCHAERGES, *C.* **1893** II, 888). Vermischt man salzsaures Cocain mit Quecksilberchlorür und feuchtet die Masse mit Wasser (SCHELL, *C.* **1891** I, 471) oder Alkohol (FLÜ., *C.* **1891** I, 471; PA., *Am. Soc.* **23**, 890) an, so erfolgt sofort Schwärzung. Über Fällungs- und Farbreaktionen des Cocains vgl. ferner NIEMANN, *Ar.* **153**, 295; *J.* **1860**, 366; LOSSEN, *A.* **133**, 356; PA., *Am. Soc.* **23**, 887; PROELSS, *C.* **1901** II, 1321; SIEMSSEN, *C.* **1903** II, 466; **1904** I, 58; GARSED, *C.* **1904** I, 762; REI., *Ch. Z.* **28**, 299; *C.* **1904** II, 1257; *P. C. H.* **45**, 645; **47**, 347; *C.* **1906** I, 974; II, 634; DE JONG, *R.* **25**, 7. Über Reaktionen zur Unterscheidung des Cocains von Tropacocain vgl. REI., *P. C. H.* **49**, 337; von α- und β-Eucain und anderen Cocain-Ersatzmitteln: PA., *Am. Soc.* **23**, 890; EIGEL, *C.* **1903** II, 900; SAPORETTI, *C.* **1909** II, 1015; von Morphin: REI., *C.* **1904** II, 1257; **1906** I, 974; *P. C. H.* **47**, 347. Mikrochemischer Nachweis von Cocain auf Grund der Doppelbrechung: KLEY, *R.* **22**, 377; *Fr.* **43**, 165. — Jodometrische *Bestimmung* des Cocains für sich oder in Mischung mit Ekgonin und O-Benzoyl-ekgonin: GARSED, COLLIN, *Soc.* **79**, 675. Bestimmung mit Kaliumquecksilberjodid: HEIKEL, *Ch. Z.* **32**, 1163, 1212. Zur gravimetrischen Bestimmung des Cocains im Rohcocain vgl. SQUIBB, *Fr.* **28**, 743; GA., *C.* **1904** I, 762; DE JONG, *R.* **25**, 1. — Zur Prüfung auf Reinheit löst man 0,1 g salzsaures Cocain in 85 cm³ Wasser, setzt 0,2 cm³ Ammoniak (D: 0,96) zu und rührt unter Reiben; es entsteht ein flockig krystallinischer Niederschlag; bei Anwesenheit von Isatropylcocain tritt milchige Trübung ein (MACLAGAN-Probe; vgl. *Pharm. J.* [3] **17**, 1039; *J.* **1887**, 2175; BOEHRINGER & Söhne, *P. C. H.* **39**, 141; **40**, 393). Zur Prüfung von salzsaurem Cocain auf Reinheit vgl. ferner: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg. [Berlin 1926], S. 158; BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. III [Berlin 1932], S. 1082. — Zur Bestimmung des Gesamtalkaloid-Gehalts der Cocablätter vgl. LÉGER, *C.* **1904** I, 1460; GRESHOFF, *C.* **1905** I, 1342; **1908** I, 1938; DE JONG, *R.* **24**, 307; **25**, 326; **27**, 419; *C.* **1908** I, 1743; II, 1612; *Ar.* **249** [1911], 209; BIERLING, PAPE, VIEHÖVER, *Ar.* **248** [1910], 303; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 538.

Salze. $C_{17}H_{21}O_4N + HCl$. Prismen (aus Alkohol) (LOSSEN, *A.* **133**, 358). Rhombisch bisphenoidisch (VALENTIN, *Z. Kr.* **15**, 36; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 888). F: 192° (bei raschem Erhitzen) (WILLSTÄTTER, WOLFES, MÄDER, *A.* **434** [1923], 132; vgl. HESSE, *A.* **276**, 343; **277**, 308). Zeigt starke blaue Fluorescenz (REICHARD, *C.* **1907** II, 1423). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 61). $[\alpha]_D^{15-16}$: —71,9° (Wasser; c = 2), —69,1° (Wasser; c = 8) (HÉRISSEY, *C.* **1898** I, 512); $[\alpha]_D^{17}$: —70,8° (Wasser; c = 2), —67,5° (Wasser; c = 10), —64,0° (Wasser; c = 20); $[\alpha]_D^{15}$: —68,3° (40%iger Alkohol; c = 2), —67,0° (40%iger Alkohol; c = 8), —67,5° (65—80%iger Alkohol; c = 2—6) (IMBERT, *Bl.* [3] **27**, 985); $[\alpha]_D^{20}$: —66,9° (40%iger Alkohol; p = 7,3), —65,6° (40%iger Alkohol; p = 14,7), —64,3° (40%iger Alkohol; p = 23,9) (ANTRICK, *B.* **20**, 317), —16,3° (Chloroform; p = 10—25) (A., *B.* **20**, 321). Hydrolyse: VELEY, *Soc.* **95**, 4, 763. — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + 2H_2O$. Prismen (aus eiskaltem Wasser) (HESSE, *J.* **1891**, 2107; vgl. PAUL, *J.* **1885**, 1720; POLENSKE, *J.* **1886**, 1701). Verliert das Krystallwasser in trockner Luft schon bei 15° (FLÜCKIGER, *Z. Kr.* **15**, 35; *J.* **1888**, 2244). — $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + 2Br$. Krystalle. Sintert bei 75°, schmilzt bei 85°; unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Essigester; geht beim Erhitzen mit Wasser unter Entwicklung von Brom in bromwasserstoffsaures Cocain über (DE JONG, *R.* **25**, 7). — Hydrojodid. Gelbe Nadeln (aus Wasser und Alkohol) (MERCK, *B.* **18**, 2265). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 61). — $C_{17}H_{21}O_4N + HI + 2I$. *B.* Aus Cocainsalzen und Jod-Jodkalium-Lösung (GARSED, COLLIE, *Soc.* **79**, 676). Purpurrote Krystalle. F: 161°. — $C_{17}H_{21}O_4N + H_2CrO_4$. *B.* Beim Fällen der salzsauren Lösung von Cocain mit Chromsäure oder Kalium-mono- oder dichromat (MEZGER, *C.* **1890** I, 352). Orangegelbe Blättchen. F: 127° (MÜLLER, *C.* **1890** II, 819). — Nitrat. Zerfließliche Krystalle (NIEMANN, *Ar.* **153**, 294; *J.* **1860**, 366). Ist triboluminescent (TSCH., *B.* **34**, 1823; TR., *Ph. Ch.* **53**, 61). — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$. Goldglänzende Blättchen. F: 196° (HESSE, *Pharm. J.* [3] **21**, 1111), 198° (WILLSTÄTTER, BODE, *A.* **326**, 78). Beständig (HE.; vgl. LOSSEN, *A.* **133**, 359). — $2C_{17}H_{21}O_4N + 2HSCN + Zn(SCN)_2$. Farbloser, voluminöser Niederschlag. F: 80°; sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Mineralsäuren, unlöslich in 24%iger Rhodanid-Lösung; wird durch Alkalicarbonat schon in der Kälte unter Bildung von freiem Cocain zersetzt (HENRIQUES, D. R. P. 77437; *Frdl.* **4**, 1207). — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + HgCl_2$. Krystallpulver. F: 122,5—123°; 100 cm³ Wasser lösen bei 20° 0,513 g (BALBIANO, TARTUFERI, *J.* **1887**, 2167). — $2C_{17}H_{21}O_4N + 2HCl + TlCl_3$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol und verd. Salzsäure (RENZ, *B.* **35**, 2771). — $2C_{17}H_{21}O_4N + 2HBr + TeBr_4$. Carminrote Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Wird durch Erhitzen oder durch Wasser leicht zersetzt (LENHER, TITUS, *Am. Soc.* **25**, 732). — $C_{17}H_{21}O_4N + H[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (bei 100°). Rote Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **45**, 368). — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + FeCl_3$. Hellgelbe Nadeln (CHR., *J. pr.* [2] **74**, 179). F: 165—166°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; in warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem (SCHOLTZ, *C.* **1908** I, 1466). — $2C_{17}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische Blättchen (aus verd. Salzsäure) (Lo., *A.* **133**, 358). F: 215° (HESSE, *Pharm. J.* [3] **21**, 1111). —

Verbindung mit der synthetischen Glycerinphosphorsäure (Bd. I, S. 517) $C_{17}H_{21}O_4N + C_3H_9O_6P$. Glasige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther (ADRIAN, TRILLAT, *Bl.* [3] **19**, 686). — Formiat. Nadeln von schwach bitterem Geschmack. F: 42°; zersetzt sich bei höherer Temperatur; löslich bei 20° in 41 Tln. Wasser, leichter löslich in warmem Wasser, wird durch Wasser von 90° zersetzt; 100 Tle. 95%igen Alkohols lösen bei 20° 43 Tle; schwer löslich in Äther und Chloroform; $[\alpha]_D^{20}$: —56,7° (Wasser; c = 1) (VIGIER, *C.* **1906** I, 765.) Brechung in wäßr. Lösung: V. — Oxalat $C_{17}H_{21}O_4N + C_2H_2O_4$. Federartige Krystalle. F: etwas oberhalb 100° (Zers.) (Lo., *A.* **133**, 360). — Salz der hochschmelzenden α.α'-Dibrom-bernsteinsäure $C_{17}H_{21}O_4N + C_4H_4O_4Br_2$. Krystalle (LIEBERMANN, *B.* **26**, 251). — Tartrat, Citrat und besonders Salicylat sind triboluminescent (TSCH.; TRAUTZ).

O-[2-Chlor-benzoyl]-l-ekgonin-methylester, o-Chlor-l-cocain $C_{17}H_{20}O_4NCl = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. salzsaurem [l-Ekgonin]-methylester mit 2 Tln. 2-Chlor-benzoylchlorid auf 100° (EINHORN, HIS, *B.* **27**, 1874). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 63—64° (EIN., H.). — Zur physiologischen Wirkung vgl. EHRLICH, EIN., *B.* **27**, 1872. — $C_{17}H_{20}O_4NCl + HI$. Lamellen (aus Alkohol). F: 196—197° (EIN., H.). — $C_{17}H_{20}O_4NCl + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol (EIN., H.). — $2C_{17}H_{20}O_4NCl + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus verd. Alkohol) (EIN., H.).

O-[3-Nitro-benzoyl]-l-ekgonin-methylester, m-Nitro-l-cocain $C_{17}H_{20}O_6N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von Cocain mit Salpeterschwefelsäure (EINHORN, HIS, *B.* **27**, 1876). — Prismen (aus Alkohol). F: 76—77° (EIN., H.). — Wird durch Zinn + Salzsäure zu O-[3-Amino-benzoyl]-l-ekgonin-methylester (S. 202) reduziert (EIN., H.). — Zur physiologischen Wirkung vgl. EHRLICH, EIN., *B.* **27**, 1872. — $C_{17}H_{20}O_6N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester) (EIN., H.). — $C_{17}H_{20}O_6N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 164° (EIN., H.). — $2C_{17}H_{20}O_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 237° (EIN., H.).

O-Phenacetyl-l-ekgonin-methylester $C_{18}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem [l-Ekgonin]-methylester mit Phenacetylchlorid auf 100° (EINHORN, KLEIN, *B.* **21**, 3337; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 47713; *Frdl.* **2**, 515). — Öl. — Zur physiologischen Wirkung vgl. EHRLICH, EIN., *B.* **27**, 1871. — $2C_{18}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser) (EIN., K.).

O-[trans-Cinnamoyl]-l-ekgonin-methylester, „Cinnamylcocain" $C_{19}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *V.* In den Blättern von Erythroxylon Coca (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **22**, 2661; PAUL, COWNLEY, *Pharm. J.* [3] **20**, 166; *J.* **1889**, 2114); in vorherrschender Menge in den Cocablättern javanischer Herkunft (HESSE, *A.* **271**, 184). — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von O-Cinnamoyl-l-ekgonin (L., *B.* **21**, 3374). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). Monoklin sphenoidisch (FOCK, *B.* **22**, 132, 2661; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 889). F: 121°; fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Petroläther (L.). $[\alpha]_D^{15}$: —4,7° (Chloroform; c = 10)(H.). — Das Hydrochlorid wird in wäßr. Lösung durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte sofort unter Auftreten von Bittermandelgeruch oxydiert (Unterschied von Cocain) (L.). Wird durch Kochen mit Salzsäure in Zimtsäure und l-Ekgonin gespalten (L.). — Zur physiologischen Wirkung vgl. EHRLICH, EINHORN, *B.* **27**, 1871. — $C_{19}H_{23}O_4N + HCl + 2H_2O$. Blätter (aus Wasser). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 176°; leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{15}$: —104,1° [Wasser; c = 66 (wasserfrei)] (H.). — $C_{19}H_{23}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 156° (H.). — $2C_{19}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Blaßgelbe Nadeln. F: 217° (L.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser (H.).

O-[cis-Cinnamoyl]-l-ekgonin-methylester, „Allocinnamylcocain" $C_{19}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von [cis-Zimtsäure]-anhydrid mit l-Ekgonin und Wasser und Behandeln des entstandenen (nicht näher beschriebenen) O-[cis-Cinnamoyl]-l-ekgonins mit methylalkoholischer Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* **27**, 2046). — Öl. — Wird durch verd. Säuren in Methanol, l-Ekgonin und Allozimtsäure gespalten. — $2C_{19}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 80°). Gelber Niederschlag.

O.O'-Phthalyl-bis-[l-ekgonin-methylester] $C_{28}H_{36}O_8N_2 = [CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem [l-Ekgonin]-methylester mit Phthalylchlorid auf 100° (EINHORN, KLEIN, *B.* **21**, 3338; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 47713; *Frdl.* **2**, 515). — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (B. & S.). — $C_{28}H_{36}O_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser) (EIN., K.).

β-Truxinsäure-bis-[2-carbomethoxy-tropylester], „δ-Isatropylcocain", „β-Truxillin", „Isococamin" $C_{38}H_{46}O_8N_2$ =

$CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot HC—CH \cdot C_6H_5$

$CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot HC—CH \cdot C_6H_5$. Zur Molekulargröße vgl. LIEBERMANN, *A.*

272, 239 Anm. 5. — *V.* In den Blättern von Erythroxylon Coca (LIEBERMANN, *B.* **21**, 2342; **22**, 672; *A.* **272**, 239; HESSE, *A.* **271**, 191). — *B.* Beim Behandeln von β-Truxinsäure-bis-[2-carboxy-tropylester] (S. 198) mit methylalkoholischer Salzsäure (L., DRORY, *B.* **22**, 681). — Beginnt bei 45° zu sintern (L., D.). Etwas leichter löslich in Petroläther als der entsprechende α-Truxillsäure-ester (s. u.) (H.). — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzt unter Bildung von Methylchlorid, l-Ekgonin und β-Truxinsäure (L., *B.* **21**, 2345; L., D.; H.). — Erzeugt auf der Zunge ein taubes Gefühl und schmeckt bitter (L., D.).

α-Truxillsäure-bis-[2-carbomethoxy-tropylester], „γ-Isatropylcocain", „α-Truxillin", „Cocamin" $C_{38}H_{46}O_8N_2$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot HC—CH \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot HC—CH \cdot CO \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O_2C)C_7H_{10}N \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. LIEBERMANN, *A.* **272**, 239 Anm.; HESSE, *J. pr.* [2] **66**, 418. — *V.* In den Blättern von Erythroxylon Coca (LIEBERMANN, *B.* **21**, 2342; HESSE, *B.* **22**, 665; *Pharm. J.* [3] **19**, 1112; *A.* **271**, 187). — *B.* Durch Kochen von l-Ekgonin mit α-Truxillsäure-dichlorid (Bd. IX, S. 955) oder mit der aus α-truxillsaurem Natrium und α-Truxillsäure-dichlorid erhältlichen Verbindung $[C_{36}H_{30}O_7]_2$ (?) (Bd. IX, S. 953) in Benzol und Behandeln des entstandenen (nicht näher beschriebenen) α-Truxillsäure-bis-[2-carboxy-tropylesters] mit methylalkoholischer Salzsäure (L., DRORY, *B.* **22**, 682). — Kreidiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Petroläther (Unterschied von Cocain); schwerer löslich in Ammoniak als Cocain (L., *B.* **21**, 2343; L., D.; vgl. H., *A.* **271**, 187). — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure zersetzt unter Bildung von Methylchlorid, l-Ekgonin und α-Truxillsäure (L., *B.* **21**, 2345; L., D.; vgl. H., *A.* **271**, 188). — Schmeckt stark bitter (L., D.). Zur physiologischen Wirkung vgl. LIEBREICH, *B.* **21**, 2344; FALKSON, *C.* **1889** II, 1057.

γ-Truxillsäure-bis-[2-carbomethoxy-tropylester], „ε-Isatropylcocain", „γ-Truxillin" $C_{38}H_{46}O_8N_2$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot HC—CH \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot HC—CH \cdot CO \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O_2C)C_7H_{10}N \cdot CH_3$. Zur Molekulargröße vgl. LIEBERMANN, *A.* **272**, 239 Anm. — *B.* Durch Erhitzen von l-Ekgonin mit γ-Truxillsäure-anhydrid (Bd. XVII, S. 536) und Wasser auf 100° und Behandeln des entstandenen (nicht näher beschriebenen) γ-Truxillsäure-bis-[2-carboxy-tropylesters] mit methylalkoholischer Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* **22**, 130). — Kreidig. Beginnt bei 63° zu sintern; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure γ-Truxillsäure (Bd. IX, S. 956). — Schmeckt stark bitter.

O-[3-Oxy-benzoyl]-l-ekgonin-methylester, m-Oxy-l-cocain $C_{17}H_{21}O_5N$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Diazotierung von m-Amino-l-cocain in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (EINHORN, HIS, *B.* **27**, 1879). — Blättchen (aus Benzol). F: 123°; löslich in Äther und in Natronlauge (EIN., H.). — Physiologische Wirkung: EHRLICH, EIN., *B.* **27**, 1872. — $C_{17}H_{21}O_5N + HCl$. Krystalle (EIN., H.). — $C_{17}H_{21}O_5N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 181° bis 182° (EIN., H.). — $2C_{17}H_{21}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene, prismatische Blättchen (aus Wasser) (EIN., H.).

O-Anisoyl-l-ekgonin-methylester, „Anisylcocain" $C_{18}H_{23}O_5N$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von O-Anisoyl-l-ekgonin mit methylalkoholischer Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* **22**, 132). — Zähflüssig. Unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{23}O_5N + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und verd. Alkohol.

O-[3-Amino-benzoyl]-l-ekgonin-methylester, m-Amino-l-cocain $C_{17}H_{22}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von m-Nitro-l-cocain mit Zinn + konz. Salzsäure (EINHORN, HIS, *B.* **27**, 1877). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (EIN., H.). — Physiologische Wirkung: EHRLICH, EIN., *B.* **27**, 1872. — $C_{17}H_{22}O_4N_2 + 2HCl$. Prismatische Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 227—228° (EIN., H.). — $C_{17}H_{22}O_4N_2 + 2HI$. Gelbliches Pulver. F: 219° (EIN., H.).

O-[3-Carbäthoxyamino-benzoyl]-l-ekgonin-methylester, „m-Cocainurethan" $C_{20}H_{26}O_6N_2$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf m-Amino-l-cocain in Essigester (EINHORN, HIS, *B.* **27**, 1878). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 143° (EIN., H.). — Physiologische Wirkung: EHRLICH, EIN., *B.* **27**, 1872. — $C_{20}H_{26}O_6N_2 + HBr$. Krystalle (aus Methanol + Äther). Leicht löslich in Methanol (EIN., H.).

O-Benzoyl-l-ekgonin-äthylester, Cocäthylin $C_{18}H_{23}O_4N$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5) O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus O-Benzoyl-l-ekgonin beim Erhitzen mit Äthyljodid und Äthylalkohol

im Rohr auf 100° (MERCK, *B.* 18, 2954; vgl. NOVY, *Am.* 10, 145) oder beim Behandeln mit äthylalkoholischer Salzsäure (EINHORN, *B.* 21, 48). Durch Einw. von äthylalkoholischer Salzsäure auf salzsaures l-Ekgonin und Erhitzen des entstandenen salzsauren [l-Ekgonin]-äthylesters mit Benzoylchlorid (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 47713; *Frdl.* 2, 515; vgl. auch Höchster Farbw., D. R. P. 76433; *Frdl.* 3, 979). — Prismen (aus Alkohol). F: 108° bis 109° (M.). — Wirkt anästhesierend (FALCK, *B.* 18, 2955; NOVY, *Am.* 10, 147). — $2C_{18}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser) (M.).

O-Benzoyl-l-ekgonin-[β-brom-äthylester] $C_{18}H_{22}O_4NBr = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von O-Benzoyl-l-ekgonin mit Äthylenbromid und Alkohol im Rohr auf 95° (NOVY, *Am.* 10, 147). — Sirup. Schmeckt bitter; wirkt anästhesierend.

O-Benzoyl-l-ekgonin-propylester $C_{19}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von O-Benzoyl-l-ekgonin mit Propyljodid und Propylalkohol im Rohr auf 95° (NOVY, *Am.* 10, 147). — Prismen (aus Alkohol). F: 78—79,5°. — Schmeckt sehr bitter; wirkt anästhesierend.

O-Benzoyl-l-ekgonin-isobutylester $C_{20}H_{27}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von O-Benzoyl-l-ekgonin mit Isobutyljodid und Isobutylalkohol im Rohr auf 95° (NOVY, *Am.* 10, 148). — Prismen (aus Alkohol). F: 61—62°. — Schmeckt sehr bitter; wirkt anästhesierend.

[l-Ekgonin]-amid $C_9H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO \cdot NH_2) \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von [l-Ekgonin]-methylester mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* 26, 963). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Chloroform). Rhombisch bisphenoidisch (STEINMETZ; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 884). F: 198°; sublimierbar; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Aceton und Benzol (EIN., K. DE N.). — Wird durch Kochen mit Alkalilauge unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt; geht bei der Einw. von Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge in O-Benzoyl-l-ekgonin-nitril über; durch Behandeln mit viel überschüssigem Benzoylchlorid bei 100° entsteht [l-Ekgonin]-nitril (EIN., K. DE N.). — Hat keine anästhesierende Wirkung (EHRLICH, *B.* 26, 964). — $C_9H_{16}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). F: 275° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser (EIN., K. DE N.). — $C_9H_{16}O_2N_2 + HBr + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). F: ca. 260° (Zers.) (EIN., K. DE N.). — $C_9H_{16}O_2N_2 + HI + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). F: 245° (EIN.; K. DE N.). — $C_9H_{16}O_2N_2 + HCl + AuCl_3 + 1^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 70—80°, wasserfrei bei 140—142° (EIN., K. DE N.). — $2C_9H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 239° (Zers.) (EIN., K. DE N.). — Pikrat $C_9H_{16}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Nadeln (aus wasserhaltigem Alkohol). F: 150° (EIN., K. DE N.).

[l-Ekgonin]-nitril, 2-Cyan-tropin $C_9H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CN) \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von [l-Ekgonin]-amid mit viel überschüssigem Benzoylchlorid auf 100° (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* 26, 968). — Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 145,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Spaltet beim Kochen mit Alkalien Ammoniak ab. — $C_9H_{14}ON_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

O-Benzoyl-l-ekgonin-nitril $C_{16}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CN) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von [l-Ekgonin]-amid mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* 26, 966). — Farnkrautähnliche Krystalle. F: 105°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Ammoniak, Benzoesäure und ein Gemisch von l-Ekgonin und d-Pseudoekgonin. — Wirkt (in Form des Hydrochlorids angewandt) anästhesierend und mydriatisch, jedoch schwächer als Cocain (EHRLICH). — $C_{16}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). — $C_{16}H_{18}O_2N_2 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 188°.

2. Weitere durch Veränderung am Stickstoff entstandene funktionelle Derivate des Nor-l-ekgonins.

H_2C——CH——$CH \cdot CO_2H$
| $(CH_3)_2N \cdot OH$ $CH \cdot OH$
H_2C——CH——CH_2

[l-Ekgonin]-hydroxymethylat, Ammoniumbase des [l-Ekgonin]-methylbetains $C_{10}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von l-Ekgonin mit Methyljodid in Methanol (HESSE, *J. pr.* [2] 65, 92), ferner beim Lösen von [l-Ekgonin]-methylbetain in konz. Jodwasserstoffsäure (WILLSTÄTTER, *B.* 32, 1636). — Chlorid $C_{10}H_{18}O_3N \cdot Cl + H_2O$. Tafeln. Wird bei 130° wasserfrei; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (H.). — Jodid $C_{10}H_{18}O_3N \cdot I$. Wasserfreie Prismen (aus Alkohol); F: 238—239° (Zers.); leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol (W.). Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser oder Alkohol); verliert das Wasser noch nicht bei 140°; F: 218°; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — $C_{10}H_{18}O_3N \cdot Cl + AuCl_3 + H_2O$. Spieße und Blättchen; F: 214—217° (Zers.);

sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (W.). Tafeln (aus Wasser); F (wasserfrei): 130° (H.). — $2C_{10}H_{18}O_3N\cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. Orangerote Nadeln. F (wasserfrei): 194°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H.).

Anhydrid, [l-Ekgonin]-methylbetain $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2\overset{+}{N}C_7H_{10}(OH)\cdot CO\cdot \overset{-}{O}$. *B.* Bei der Einw. von feuchtem Silberoxyd auf [l-Ekgonin]-jodmethylat (HESSE, *J. pr.* [2] **65**, 93) oder auf [l-Ekgonin]-äthylester-jodmethylat (WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1637). — Wasserfreie Prismen (aus Alkohol)(W., *B.* **32**, 1637); Prismen mit 2 H_2O (aus verdunstendem Wasser), die bei 130° 1 H_2O abgeben (H.; W., Privatmitteilung). F (wasserfrei): 278° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther (W., *B.* **32**, 1637). $[\alpha]_D^{15}$: —42,4° (Wasser; c = 4,5 (wasserhaltig)] (H.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (W., *B.* **32**, 1637; H.). — Gibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid O-Benzoyl-l-ekgonin-chlormethylat [Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser] (H.).

O-Benzoyl-l-ekgonin-methylester-hydroxymethylat, [l-Cocain]-hydroxymethylat $C_{18}H_{25}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Cocain mit Methyljodid im Rohr auf 100° (EINHORN, *B.* **21**, 3041; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 48273; *Frdl.* **2**, 517); analog erhält man mit Methylbromid das Bromid (B. & S.). — Das Jodid geht beim Kochen in wäßr. Lösung unter Abscheidung von Benzoesäure in Anhydroekgonin-methylester-jodmethylat (S. 32) über; erhitzt man mit Chlorwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 140°, so entsteht Anhydroekgonin-jodmethylat (EIN.). — Zur physiologischen Wirkung der l-Cocain-halogenalkylate vgl. EHRLICH, EIN., *B.* **27**, 1873; POULSSON in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 152. — Chlorid $C_{18}H_{24}O_4N\cdot Cl$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 152,5°; sehr leicht löslich in Wasser (EIN.). — Bromid. Krystalle (aus Alkohol) (B. & S.). — Jodid $C_{18}H_{24}O_4N\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). F: 164°; schwer löslich in absol. Alkohol (EIN.).

[l-Ekgonin]-äthylester-hydroxymethylat $C_{12}H_{23}O_4N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$. — Das Jodid geht beim Kochen mit Natronlauge in Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 55—56° (Bd. IX, S. 429) über (EINHORN, FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1491; vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1546, 2503). — Jodid $C_{12}H_{22}O_3N\cdot I$. Nadeln. F: 187°; bleibt bei 12-stdg. Kochen mit Wasser unverändert (W., *B.* **32**, 1636). — $C_{12}H_{22}O_3N\cdot Cl + AuCl_3$. Prismen. F: 176—177° (Zers.); schwer löslich in Wasser (W., *B.* **32**, 1636).

[l-Ekgonin]-amid-hydroxymethylat $C_{10}H_{20}O_3N_2 = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{10}(CO\cdot NH_2)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{19}O_2N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von [l-Ekgonin]-amid mit Methyljodid in Alkohol im Rohr auf 90—100° (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 965). Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol.

[l-Ekgonin]-hydroxyäthylat, Ammoniumbase des [l-Ekgonin]-äthylbetains $C_{11}H_{21}O_4N = (HO)(C_2H_5)(CH_3)NC_7H_{10}(CO_2H)\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{20}O_3N\cdot I + 2H_2O$. *B.* Durch Behandeln von l-Ekgonin mit Äthyljodid in Alkohol bei 50—55° (HESSE, *J. pr.* [2] **65**, 94). Prismen (aus Alkohol). Schmilzt langsam erhitzt bei 192°, rasch erhitzt bei 185° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Anhydrid, [l-Ekgonin]-äthylbetain $C_{11}H_{19}O_3N = (C_2H_5)(CH_3)\overset{+}{N}C_7H_{10}(OH)\cdot CO\cdot \overset{-}{O}$. *B.* Beim Behandeln von [l-Ekgonin]-jodäthylat mit feuchtem Silberoxyd (HESSE, *J. pr.* [2] **65**, 94). — Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser); verliert bei 120° 1 H_2O. F: 202° (Zers.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral.

O-Benzoyl-l-ekgonin-methylester-hydroxycyanmethylat, [l-Cocain]-hydroxycyanmethylat $C_{19}H_{24}O_5N_2 = (HO)(NC\cdot CH_2)(CH_3)NC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. — Bromid $C_{19}H_{23}O_4N_2\cdot Br$. *B.* Aus Cocain und Bromacetonitril bei 100° (v. BRAUN, *B.* **41**, 2122). F: 169° (Zers.); schwer löslich in Alkohol (v. B.). Physiologische Wirkung: HEINZ, *B.* **41**, 2122.

O-Benzoyl-N-nitroso-nor-l-ekgonin-äthylester $C_{17}H_{20}O_5N_2 = ON\cdot NC_7H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf den salzsauren O-Benzoyl-nor-l-ekgonin-äthylester in wäßr. Lösung (EINHORN, FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1486). — Zähes Öl.

b) ***Nor-dl-ekgonin*** $C_8H_{13}O_3N$, Formel I.

```
      H2C—CH—CH·CO2H            H2C—CH——CH·CO2H
I.     |   NH  CH·OH      II.    |   N·CH3  CH·OH
      H2C—CH—CH2                H2C—CH——CH2
```

dl-Ekgonin $C_9H_{15}O_3N$, Formel II. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, WOLFES, MÄDER, *A.* **434** [1923], 134. — *B.* Neben dl-Pseudoekgonin und Pseudotropin durch Behandeln von Tropinon (Bd. XXI, S. 258) in äther. Lösung mit Natrium und Kohlendioxyd und Reduktion des entstandenen Gemisches von Natriumsalzen in eiskalter,

schwach salzsaurer Lösung mit Natriumamalgam (WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **34**, 1458; *A.* **326**, 50, 52). — Tafeln mit 3 H_2O (aus Wasser). Monoklin prismatisch (STEINMETZ, *A.* **326**, 55). Gibt das Krystallwasser im Vakuum über Schwefelsäure vollständig ab; F (wasserfrei): 201—202° (Zers.); sehr leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther; reagiert neutral (W., B.). — Ist in schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig; liefert beim Behandeln mit methyl- oder äthylalkoholischer Salzsäure oder beim Kochen mit konz. Salzsäure Pseudotropin (Bd. XXI, S. 38) (W., B.). — $2C_9H_{15}O_3N + HCl$. Rhombenförmige, hygroskopische Tafeln. F: 239° (Zers.); schwer löslich in Methanol, leicht in kaltem Wasser (W., B.). — $C_9H_{15}O_3N + HCl$. Prismen (aus Wasser), rhombenförmige Tafeln (aus Alkohol). Krystallisiert wasserfrei in monoklin domatischen (v. SUSTSCHINSKY, *A.* **326**, 58) Prismen oder mit $^1/_2$, 1 oder 2 Mol H_2O; die wasserhaltigen Krystalle verlieren das Wasser erst bei 120—130°; F (wasserfrei): 239° (Zers.); leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Methanol, schwer in kaltem und heißem Alkohol (W., B.). — $C_9H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 174—176° (Zers.); schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (W., B.).

c) ***Nor-d-pseudoekgonin***, früher ***Nor-d-ekgonin*** genannt $C_8H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem d-Pseudoekgonin mit Kaliumpermanganat in verdünnter sodaalkalischer Lösung (EINHORN, FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1484). — Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Geht beim Behandeln mit Methyljodid in Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Kalilauge in d-Pseudoekgonin über. — $C_8H_{13}O_3N + HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol + Äther).

```
H2C—CH—CH·CO2H
 |   NH  CH·OH
H2C—CH—CH2
```

A. Funktionelle Derivate des Nor-d-pseudoekgonins mit unveränderter NH-Gruppe.

O-Benzoyl-nor-d-pseudoekgonin $C_{15}H_{17}O_4N = HNC_7H_{10}(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von O-Benzoyl-nor-d-pseudoekgonin-äthylester mit Wasser (EINHORN, FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1488). — Nadeln (aus verd. Alkohol).

Nor-d-pseudoekgonin-methylester $C_9H_{15}O_3N = HNC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Nor-d-pseudoekgonin mit Methanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (EINHORN, FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1485). — Krystalle (aus Essigester oder Benzol). F: 160°. Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Nor-d-pseudoekgonin-äthylester $C_{10}H_{17}O_3N = HNC_7H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Nor-d-pseudoekgonin mit Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (EINHORN, FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1484). — Nadeln (aus Essigester). F: 137°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Das salzsaure Salz gibt mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung ein Nitrosoderivat (S. 210).

O-Benzoyl-nor-d-pseudoekgonin-äthylester $C_{17}H_{21}O_4N = HNC_7H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Nor-d-pseudoekgonin-äthylester mit Benzoylchlorid in Chloroform (EINHORN, FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1487). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°; sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (EIN., F.). — Gibt bei anhaltendem Kochen mit Wasser O-Benzoyl-nor-d-pseudoekgonin (EIN., F.). — Physiologische Wirkung: EHRLICH, *B.* **26**, 1488. — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser (EIN., F.). — $2C_{17}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 142° (EIN., F.).

B. Funktionelle Derivate des Nor-d-pseudoekgonins mit veränderter NH-Gruppe.

1. N-Methyl-nor-d-pseudoekgonin (d-Pseudoekgonin) und seine durch Veränderung der Hydroxyl- und Carboxylgruppe entstandenen Derivate.

d-Pseudoekgonin, früher **d-Ekgonin**, auch **Isoekgonin** genannt $C_9H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von l-Ekgonin, O-Benzoyl-l-ekgonin, [l-Ekgonin]-methylester oder l-Cocain mit Kalilauge (EINHORN, MARQUARDT, *B.* **23**, 469; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 517). Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von Nor-d-pseudoekgonin mit Methyljodid in Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Kalilauge (EIN., FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1491). Beim Kochen von O-Benzoyl-d-pseudoekgonin oder d-Pseudococain mit Salzsäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **23**, 510, 926). — Gewinnung aus den Nebenalkaloiden der Cocablätter: EIN., MAR., *B.* **23**, 470; B. & S. — Tafeln (aus absol. Alkohol), Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin sphenoidisch (STEINMETZ, *A.* **326**, 63). F: 257° (Zers.) (EIN., M., *B.* **23**, 980), 264° (Zers.) (L., GIE.). Sehr leicht löslich in Wasser (L., GIE.), viel schwerer löslich in absol. Alkohol als l-Ekgonin (EIN., M., *B.* **23**, 471). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in schwach sodaalkalischer verdünnter

```
H2C—CH——CH·CO2H
 |   N·CH3  CH·OH
H2C—CH——CH2
```

Lösung Nor-d-pseudoekgonin (EIN., F., *B.* **26**, 1484). Gibt bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure d-Tropinsäure (S. 123) und l-Ekgoninsäure (S. 287) (L., *B.* **24**, 612). Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 140° entsteht Anhydroekgonin (S. 31) (EIN., M., *B.* **23**, 471; GADAMER, AMENOMIYA, *Ar.* **242**, 9). — $C_9H_{15}O_3N + HCl$. Wasserfreie Krystalle (aus Alkohol). Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser) (WILLSTÄTTER, BODE, *A.* **326**, 65); monoklin sphenoidisch (STEINMETZ, *A.* **326**, 67; vgl. ARZRUNI, *B.* **23**, 470). F: 233—234° (EIN., M., *B.* **23**, 980; W., B.), 236° (L., GIE.; GA., A., *Ar.* **242**, 9). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser (EIN., M., *B.* **23**, 470). $[\alpha]_D$: +20,8° (Wasser; c = 9,6) (L., GIE.), +21,1° (Wasser; c = 4,3) (GA., A.). — $C_9H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 220° (Zers.) (EIN., M., *B.* **23**, 471; L., GIE.; W., B.).

a) Derivate des d-Pseudoekgonins, die nur durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

O-Isovaleryl-d-pseudoekgonin $C_{14}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2H) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Isovalerylchlorid auf salzsaures d-Pseudoekgonin bei 114—117° (DECKERS, EINHORN, *B.* **24**, 11). — Nadeln (aus Methanol + Äther). F: 224° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{14}H_{23}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 236°. — $2C_{14}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). F: 216°.

O-Benzoyl-d-pseudoekgonin $C_{16}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2H) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus d-Pseudoekgonin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder mit Benzoesäureanhydrid und Wasser (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 519; vgl. LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **23**, 926). Aus d-Pseudococain durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser, durch Erwärmen mit ammoniakhaltigem Wasser (EINHORN, MARQUARDT, *B.* **23**, 984) oder durch Behandeln mit einer zur Lösung gerade hinreichenden Menge Salzsäure (D: 1,19) bei 90° (L., G., *B.* **23**, 510). — $C_{16}H_{19}O_4N + HCl$. Prismen (aus Alkohol oder Wasser). Rhombisch bisphenoidisch (FOCK, *B.* **23**, 927; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 889). F: 244—245° (Zers.) (EIN., M.). — Nitrat. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 1,1 Tle. Salz (L., G., *B.* **23**, 928).

O-Cinnamoyl-d-pseudoekgonin $C_{18}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2H) \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem d-Pseudoekgonin mit Zimtsäurechlorid auf 150° bis 160° (DECKERS, EINHORN, *B.* **24**, 8). Durch Behandeln einer heißgesättigten wäßrigen Lösung von d-Pseudoekgonin mit Zimtsäureanhydrid bei 100° (D., EI.). — Krystalle (aus Wasser). — $C_{18}H_{21}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 236° (Zers.). — $C_{18}H_{21}O_4N + HNO_3$. Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). — $2C_{18}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 225° (Zers.).

O.O'-Phthalyl-bis-d-pseudoekgonin $C_{26}H_{32}O_8N_2 = [CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2H) \cdot O \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Beim Eintragen von Phthalsäureanhydrid in eine heiße, gesättigte, wäßrige Lösung von d-Pseudoekgonin (DECKERS, EINHORN, *B.* **24**, 12). — Öl. — $C_{26}H_{32}O_8N_2 + 2HI$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 103°.

b) Derivate des d-Pseudoekgonins, die durch Veränderung der Carboxylgruppe bezw. dieser und der Hydroxylgruppe entstanden sind.

[d-Pseudoekgonin]-methylester $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von d-Pseudoekgonin mit methylalkoholischer Salzsäure (EINHORN, MARQUARDT, *B.* **23**, 472; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 518). — Prismen (aus Alkohol). F: 115° (EIN., M.; B. & S.). α_D: +3° (verd. Alkohol; p = 6; l = 2) (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **23**, 928). — Gibt beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140° bis 150° [d-Pseudoekgonin]-amid (EIN., KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 970).

O-Isovaleryl-d-pseudoekgonin-methylester $C_{15}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Pseudoekgonin]-methylester mit Isovalerylchlorid auf 112—114° (DECKERS, EINHORN, *B.* **24**, 10). — Öl. — $C_{15}H_{25}O_4N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 192°. $[\alpha]_D$: +25° (Alkohol (?); c = 2). — $C_{15}H_{25}O_4N + HNO_3$. Blättchen (aus Alkohol und Äther). F: 163°. — $C_{15}H_{25}O_4N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus wasserhaltigem Methanol). F: 88°. — $2C_{15}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 202°.

O-Benzoyl-d-pseudoekgonin-methylester, d-Pseudococain, früher d-Cocain, auch Isococain genannt $C_{17}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Fand sich in geringer Menge in den bei der Darstellung von l-Cocain aus l-Ekgonin erhaltenen Mutterlaugen (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **23**, 508, 926), wahrscheinlich infolge eines geringen, durch Alkali verursachten Gehalts der Ausgangssubstanz an d-Pseudoekgonin (EINHORN, MARQUARDT,

```
H2C—CH———CH·CO2·CH3
 |   N·CH3  CH·O·CO·C6H5
H2C—CH———CH2
```

B. **23**, 981). Beim Behandeln von O-Benzoyl-d-pseudoekgonin mit methylalkoholischer Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 519). Beim Erhitzen von [d-Pseudoekgonin]-methylester mit Benzoylchlorid auf 150—160° (EIN., M., *B.* **23**, 473; B. & S., D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 518). — Prismen. F: 46—47° (L., G.), 43—45° (EIN., M., *B.* **23**, 981, 983). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (L., G.). Dielektr.-Konst. bei 20°: 3,05 ($\lambda = 63$) (STEWART, *Soc.* **93**, 1061). — Liefert bei längerem Kochen mit Wasser O-Benzoyl-d-pseudoekgonin; beim Erwärmen mit ammoniakhaltigem Wasser erfolgt zum Teil weitere Spaltung in d-Pseudoekgonin und Benzoesäure (EIN., M., *B.* **23**, 984). Auch beim Erhitzen mit Salzsäure erfolgt Bildung von O-Benzoyl-d-pseudoekgonin bezw. von d-Pseudoekgonin (L., G.). — Wirkt lokalanästhesierend (EIN., M., *B.* **23**, 474; POULSSON, *Ar. Pth.* **27**, 309); zur physiologischen Wirkung vgl. a. H. H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 163. — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl$ Blätter (aus Alkohol) (EIN., M., *B.* **23**, 473); Nadeln oder Säulen (aus Alkohol) (L., G.). F: 205—207° (EIN., M., *B.* **23**, 473, 980), 209—210° (L., G.). In kaltem Wasser viel schwerer löslich als das entsprechende Salz des l-Cocains (EIN., M., *B.* **23**, 473; L., G.). $[\alpha]_D$: +39,5° (40%iger Alkohol; c = 2) (EIN., M., *B.* **23**, 473), +41,1° (Wasser; c = 5) (L., G.). — $C_{17}H_{21}O_4N + HBr + H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (EIN., M., *B.* **23**, 982). — $C_{17}H_{21}O_4N + HI + aq$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (EIN., M., *B.* **23**, 982). — $C_{17}H_{21}O_4N + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (EIN., M., *B.* **23**, 983). — $C_{17}H_{21}O_4N + HNO_3$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol) (EIN., M., *B.* **23**, 983). F: 179° (Zers.) (WILLSTÄTTER, BODE, *A.* **326**, 73). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,5 Tle. Salz (L., G., *B.* **23**, 926). — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148° (L., G., *B.* **23**, 509), 149° (EIN., M., *B.* **23**, 982). — $2C_{17}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218° (Zers.) (EIN., M., *B.* **23**, 982).

O-[2-Chlor-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester, o-Chlor-d-pseudococain $C_{17}H_{20}O_4NCl = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Ekgonin]-methylester mit 2-Chlor-benzoylchlorid in Chloroform (EINHORN, HIS, *B.* **27**, 1875). — Krystalle. — Physiologische Wirkung: EHRLICH, EINHORN, *B.* **27**, 1872. — $C_{17}H_{20}O_4NCl + HCl$. Blättchen (aus Wasser). F: 208° (Zers.) (EIN., H.). — $C_{17}H_{20}O_4NCl + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 152° (EIN., H.). — $2C_{17}H_{20}O_4NCl + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 210—211° (Zers.) (EIN., H.).

O-[3-Nitro-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester, m-Nitro-d-pseudococain $C_{17}H_{20}O_6N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von d-Pseudococain mit Salpeterschwefelsäure (EINHORN, FAUST, *B.* **27**, 1880). — Sirup. — Wird durch Zinn + Salzsäure zu m-Amino-d-pseudococain reduziert. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 3-Nitro-benzoesäure (EIN., F.). — Physiologische Wirkung: EHRLICH, EIN., *B.* **27**, 1872. — $C_{17}H_{20}O_6N_2 + HCl$. Blätter (aus Alkohol). F: 196—197°; sehr leicht löslich in Wasser (EIN., F.). — $C_{17}H_{20}O_6N_2 + HBr + aq$. Blättchen (aus Wasser). F: 198—199° (EIN., F.). — $C_{17}H_{20}O_6N_2 + HI$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 205—206° (EIN., F.). — Nitrat. Blättchen (aus Wasser). F: 169° (EIN., F.). — $C_{17}H_{20}O_6N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163° (EIN., F.). — Chloroplatinat. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 232° (Zers.) (EIN., F.).

O-Cinnamoyl-d-pseudoekgonin-methylester $C_{19}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Pseudoekgonin]-methylester mit Zimtsäurechlorid auf 150—160° (DECKERS, EINHORN, *B.* **24**, 7). — Prismen. F: 68°. — $C_{19}H_{23}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. F: 186—188°. $[\alpha]_D$: +47,4° (Alkohol; c = 2). — $C_{19}H_{23}O_4N + HBr$. Nadeln (aus Wasser). F: 209°. — $C_{19}H_{23}O_4N + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 197°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{19}H_{23}O_4N + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. — $2C_{19}H_{23}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208—210°.

O.O'-Phthalyl-bis-[d-pseudoekgonin-methylester] $C_{28}H_{36}O_8N_2 = [CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Pseudoekgonin]-methylester mit Phthalylchlorid auf 150—160° (DECKERS, EINHORN, *B.* **24**, 11). — $C_{28}H_{36}O_8N_2 + 2HI$. Krystalle (aus Methanol). F: 226°.

O-[3-Oxy-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester, m-Oxy-d-pseudococain $C_{17}H_{21}O_5N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von m-Amino-d-pseudococain in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit und Erhitzen der entstandenen Diazoniumsalz-Lösung (EINHORN, FAUST, *B.* **27**, 1886). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 82° (EIN., F.). — Physiologische Wirkung: EHRLICH, EIN., *B.* **27**, 1872. — $C_{17}H_{21}O_5N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 201° (Zers.) (EIN., F.).

O-[3-Amino-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester, m-Amino-d-pseudococain $C_{17}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von m-Nitro-d-pseudococain mit Zinn + Salzsäure (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1881). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116—117°. — $C_{17}H_{22}O_4N_2 + 2HCl$. Sehr zerfließlich. F: 208—209°. — $C_{17}H_{22}O_4N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Krystalle (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 98° (Zers.).

O-[3-Acetamino-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester, m-Acetamino-d-pseudococain $C_{19}H_{24}O_5N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von m-Amino-d-pseudococain mit Acetylchlorid in Essigester (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1882). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 44—45°. — $C_{19}H_{24}O_5N_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Ligroin). F: 196—197°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

O-[3-Benzamino-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester, m-Benzamino-d-pseudococain $C_{24}H_{26}O_5N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf m-Amino-d-pseudococain in Essigester (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1883). — $C_{24}H_{26}O_5N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217°. — Nitrat. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich.

O-[3-Carbäthoxyamino-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester $C_{20}H_{26}O_6N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäure-äthylester auf m-Amino-d-pseudococain in Essigester (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1884). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100—101° (EIN., F.). — Physiologische Wirkung: EHRLICH, EIN., *B.* 27, 1872. — $C_{20}H_{26}O_6N_2 + HCl$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 214° (Zers.) (EIN., F.).

O-[3-Ureido-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester $C_{18}H_{23}O_5N_3 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei längerer Einw. von Kaliumcyanat auf salzsaures m-Amino-d-pseudococain in wäßr. Lösung (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1884). — Schuppen (aus Äther). F: 72°. — $C_{18}H_{23}O_5N_3 + HCl$. Flocken. F: 135°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

O-[3-(ω-Phenyl-thioureido)-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester $C_{24}H_{27}O_4N_3S = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von m-Amino-d-pseudococain mit Phenylsenföl im Wasserbad (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1885). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 190—193°.

Thiocarbonyl-bis-[3-amino-benzoesäure-(2-carbomethoxy-tropylester)] $C_{35}H_{42}O_8N_4S = [CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CS$. *B.* Beim Kochen von m-Amino-d-pseudococain mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1885). — Gelbliches Pulver (aus starkem Alkohol). F: 63°.

O-[3-Benzolsulfamino-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester, m-Benzolsulfamino-d-pseudococain $C_{23}H_{26}O_6N_2S = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Amino-d-pseudococain beim Erhitzen mit Benzolsulfochlorid auf 115° oder beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid in Essigester (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1883). — Gelbliche Blättchen (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 69°. — $C_{23}H_{26}O_6N_2S + HCl$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

O-[3-(4-Dimethylamino-benzolazo)-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester, [d-Pseudococain]-azo-dimethylanilin $C_{25}H_{30}O_4N_4 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man diazotiert m-Amino-d-pseudococain und trägt in die gekühlte Lösung des Diazoniumsalzes Dimethylanilin ein (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1886). — Ziegelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 220°. — Das Hydrochlorid löst sich in Wasser mit tiefblauvioletter Farbe.

O-[3-(4-Anilino-benzolazo)-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester, [d-Pseudococain]-azo-diphenylamin $C_{29}H_{30}O_4N_4 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Diazotieren von m-Amino-d-pseudococain und Behandeln der gekühlten Diazoniumsalz-Lösung mit alkoh. Diphenylamin-Lösung (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1887). — Dunkelrote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 172—173°.

O-[3-(4-Amino-naphthalinazo)-benzoyl]-d-pseudoekgonin-methylester, [d-Pseudococain]-azo-naphthylamin $C_{27}H_{28}O_4N_4 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. *B.* Durch Diazotieren von m-Amino-d-pseudococain und Versetzen der gekühlten Diazoniumsalz-Lösung mit alkoh. α-Naphthylamin-Lösung (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1887). — Rote Flocken. Leicht löslich in Säuren. — Das Hydrochlorid löst sich in Wasser mit violetter Farbe.

[d-Pseudoekgonin]-äthylester $C_{11}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem d-Pseudoekgonin mit äthylalkoholischer Salzsäure (EINHORN,

MARQUARDT, *B.* **23**, 985). Beim Erhitzen von [d-Pseudoekgonin]-methylester mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniak in absol. Alkohol im Rohr auf 100° (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 969). — $C_{11}H_{19}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol); F: 153° (EIN., K. D. N.).

O-Benzoyl-d-pseudoekgonin-äthylester $C_{18}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von O-Benzoyl-d-pseudoekgonin mit äthylalkoholischer Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 519). Bei kurzem Erhitzen von [d-Pseudoekgonin]-äthylester mit Benzoylchlorid auf 160—165° (EINHORN, MARQUARDT, *B.* **23**, 986; B. & S., D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 518). — Prismen (aus Äther). F: 57° (EIN., M.; B. & S.). — $C_{18}H_{23}O_4N + HCl + H_2O$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 215°; $[\alpha]_D$: +40° (Wasser; c = 2) (EIN., M.; B. & S.).

[d-Pseudoekgonin]-propylester $C_{12}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem d-Pseudoekgonin mit propylalkoholischer Salzsäure in der Wärme (EINHHORN, MARQUARDT, *B.* **23**, 985). — $C_{12}H_{21}O_3N + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132°.

O-Benzoyl-d-pseudoekgonin-propylester $C_{19}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von O-Benzoyl-d-pseudoekgonin mit propylalkoholischer Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 519). Bei kurzem Erhitzen von [d-Pseudoekgonin]-propylester mit Benzoylchlorid auf 160—165° (EINHORN, MARQUARDT, *B.* **23**, 985, 987; B. & S., D. R. P. 55338). — $C_{19}H_{25}O_4N + HCl + H_2O$. Prismen. F: 220°; $[\alpha]_D$: +46,2° (Wasser; c = 2,6) (EIN., M.; B. & S.).

[d-Pseudoekgonin]-isobutylester $C_{13}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem d-Pseudoekgonin mit isobutylalkoholischer Salzsäure (EINHORN, MARQUARDT, *B.* **23**, 985). — $C_{13}H_{23}O_3N + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Blättchen. F: 130°.

O-Benzoyl-d-pseudoekgonin-isobutylester $C_{20}H_{27}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von O-Benzoyl-d-pseudoekgonin mit isobutylalkoholischer Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 519). Bei kurzem Erhitzen von [d-Pseudoekgonin]-isobutylester mit Benzoylchlorid auf 160—165° (EINHORN, MARQUARDT, *B.* **23**, 985, 987; B. & S.). — $C_{20}H_{27}O_4N + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 201°. $[\alpha]_D$: +46° (Wasser; c = 2,5) (EIN., M.; B. & S.).

[d-Pseudoekgonin]-isoamylester $C_{14}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot C_5H_{11}) \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von d-Pseudoekgonin mit isoamylalkoholischer Salzsäure (EINHORN, MARQUARDT, *B.* **23**, 985). — Chloroaurat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 152°.

O-Benzoyl-d-pseudoekgonin-isoamylester $C_{21}H_{29}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO_2 \cdot C_5H_{11}) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von O-Benzoyl-d-pseudoekgonin mit isoamylalkoholischer Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 55338; *Frdl.* **2**, 519). Bei kurzem Erhitzen von [d-Pseudoekgonin]-isoamylester mit Benzoylchlorid auf 160—165° (EINHORN, MARQUARDT, *B.* **23**, 985, 987; B. & S.). — $C_{21}H_{29}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 217°; $[\alpha]_D$: +38,6° (Wasser; c = 2,2) (EIN., M.; B. & S.).

[d-Pseudoekgonin]-amid $C_9H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CO \cdot NH_2) \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Pseudoekgonin]-methylester mit gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 140—150° (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 970). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Essigester und Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 100° O-Benzoyl-d-pseudoekgonin-nitril. — $C_9H_{16}O_2N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 268°. — Pikrat $C_9H_{16}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

O-Acetyl-d-pseudoekgonin-nitril $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CN) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von [d-Pseudoekgonin]-amid mit Essigsäureanhydrid (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 972). — Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Bildung von Ammoniak, Essigsäure und d-Pseudoekgonin zersetzt. — $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 243° (Zers.).

O-Benzoyl-d-pseudoekgonin-nitril $C_{16}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(CN) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Pseudoekgonin]-amid mit Benzoylchlorid auf 100° (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 971). — Krystalle. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Wird durch Kochen mit Kalilauge zersetzt unter Bildung von Ammoniak, Benzoesäure und d-Pseudoekgonin. — $C_{16}H_{18}O_2N_2 + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. — $2C_{16}H_{18}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). — Pikrat $C_{16}H_{18}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 227°.

2. Weitere durch Veränderung am Stickstoff entstandene funktionelle Derivate des Nor-d-pseudo-ekgonins.

[d - Pseudoekgonin] - methylester - hydroxymethylat $C_{11}H_{21}O_4N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot OH$. — Jodid. Nadeln. F: 165°[1]) (EINHORN, FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1491). Liefert beim Kochen mit Natronlauge Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 55—56° (Bd. IX, S. 429) (EIN., F.).

O - [3 - Amino - benzoyl] - d - pseudoekgonin - methylester - hydroxymethylat, m-Amino-d-pseudococain-hydroxymethylat $C_{18}H_{26}O_5N_2 = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. — Jodid $C_{18}H_{25}O_4N_2\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf m-Amino-d-pseudococain in Alkohol (EINHORN, FAUST, *B.* **27**, 1882). Krystalle. F: 197—198°.

[d - Pseudoekgonin]-äthylester-hydroxymethylat $C_{12}H_{23}O_4N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Nor-d-pseudoekgonin-äthylester in Essigester oder auf [d-Pseudoekgonin]-äthylester in Chloroform (EINHORN, FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1489). — Beim Kochen des Jodids mit verd. Natronlauge entstehen Dimethylamin und Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 55—56° (Bd. IX, S. 429). — Jodid $C_{12}H_{22}O_3N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 190°; sehr schwer löslich in Äther, Essigester, Benzol und Ligroin. — Chloroaurat. Gelbe Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

[d-Pseudoekgonin]-amid-hydroxymethylat $C_{10}H_{20}O_3N_2 = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{10}(CO\cdot NH_2)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{19}O_2N_2\cdot I + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von [d-Pseudoekgonin]-amid mit Methyljodid in Alkohol im Rohr auf 95° (EINHORN, KONEK DE NORWALL, *B.* **26**, 971). Blättchen (aus Alkohol). F: 220°.

N-Nitroso-nor-d-pseudoekgonin-äthylester $C_{10}H_{16}O_4N_2 = ON\cdot NC_7H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf salzsauren Nor-d-pseudoekgonin-äthylester in wäßr. Lösung (EINHORN, FRIEDLAENDER, *B.* **26**, 1486). — Gelbes, dickflüssiges Öl. — Wird durch Salzsäure sehr leicht unter Rückbildung von Nor-d-pseudoekgonin-äthylester gespalten. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

d) ***Nor-dl-pseudoekgonin*** $C_8H_{13}O_3N$, Formel I.

```
   H2C—CH—CH·CO2H          H2C—CH——————CH·CO2H
I.  |   NH  CH·OH      II.  |   N·CH3  CH·OH
   H2C—CH—CH2              H2C—CH——————CH2
```

dl - Pseudoekgonin, früher racem. Ekgonin genannt $C_9H_{15}O_3N$, Formel II. *B.* Neben dl-Ekgonin und Pseudotropin durch Behandeln von Tropinon in äther. Lösung mit Natrium und Kohlendioxyd und Reduktion des so erhaltenen Gemisches von Natriumsalzen in eiskalter, schwach salzsaurer Lösung mit Natriumamalgam (WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **34**, 1458, 1461; *A.* **326**, 50, 52, 61; vgl. WI., WOLFES, MÄDER, *A.* **434** [1923], 135). — Prismen (aus wasserhaltigem Alkohol). Monoklin (STEINMETZ, *A.* **326**, 63). F: 251° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem und heißem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther; reagiert neutral; ist in schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig; wird durch Erhitzen mit Alkalilauge nicht verändert (WI., B.). — $C_9H_{15}O_3N + HCl$. Tafeln oder Prismen mit 1 H_2O (aus wasserhaltigem Alkohol), Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus absol. Alkohol); verliert das Krystallwasser erst bei 120—125° (WI., B.). Rhombisch bipyramidal (STEINMETZ, *A.* **326**, 66; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 886). Schmilzt wasserhaltig bei 149°, wasserfrei bei 193—194° unter Zersetzung; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, leichter in heißem absol. Alkohol, ziemlich leicht in heißem Methanol, unlöslich in Chloroform (WI., B.). — $C_9H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 213° (Zers.); ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol (WI., B.).

dl-Pseudoekgonin-methylester $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3\cdot NC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem dl-Pseudoekgonin mit methylalkoholischer Salzsäure (WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **34**, 1461; *A.* **326**, 68). — Spieße und Prismen (aus Essigester). F: 125—126°. Sehr leicht löslich in Wasser und in Methanol, ziemlich leicht in kaltem Essigester, sehr schwer in Äther. Reagiert stark alkalisch.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erhielten WILLSTÄTTER, WOLFES, MÄDER (*A.* **434**, 127) aus [d-Pseudoekgonin]-methylester ein Jodmethylat $C_{11}H_{20}O_3N\cdot I$ vom Schmelzpunkt 209°; aus [l-Ekgonin]-methylester und Methyljodid in der Wärme entstand (unter Umlagerung) ein isomeres Jodmethylat vom Schmelzpunkt 165°; $[\alpha]_D^{20}$: + 11,3° (Wasser; p = 5).

```
H2C—CH———CH·CO2·CH3
 |   N·CH3  CH·O·CO·C6H5
H2C—CH———CH2
```

O-Benzoyl-dl-pseudoekgonin-methylester, dl-Pseudococain, früher racem. Cocain genannt $C_{17}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von dl-Ekgonin-methylester mit Benzoylchlorid auf 150—160° oder mit Benzoesäureanhydrid in Benzol auf dem Wasserbad (WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **34**, 1461; *A.* **326**, 70). — Blättchen (aus Ligroin). Monoklin sphenoidisch (STEINMETZ, *A.* **326**, 71). *F*: 80°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin, sehr leicht in absol. Alkohol und Äther (W., B.). Die mit Ammoniak, dann mit Wasser versetzte Lösung bleibt klar (W., B.). Ließ sich durch Weinsäure, Äpfelsäure, Camphersäure oder Chinasäure nicht in die aktiven Komponenten spalten (W., B.). — Schmeckt bitter, erzeugt auf der Zunge pelziges Gefühl (W., B.). Bewirkt Anästhesie der Schleimhäute; wirkt bei subcutaner Injektion toxisch (STUBENRAUCH, *A.* **326**, 72). — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl$. Rhombenförmige Tafeln und Blättchen (aus Alkohol). *F*: 205° bis 205,5° (Zers.). Löslich in 11—12 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur; schwer löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Alkohol (W., B.). — $C_{17}H_{21}O_4N + HNO_3$. Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). *F*: 172° (Zers.); 100 Tle. Wasser lösen bei 20,5° 2,652 g; in verd. Salpetersäure viel schwerer löslich; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol (W., B.). — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln mit 2 H_2O (aus Alkohol), wasserfreie Blätter (aus Alkohol + Äther) oder Prismen (aus Essigester). Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 65—70°, das wasserfreie bei 164—165°; fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Essigester (W., B.).

dl-Pseudoekgonin-methylester-hydroxymethylat $C_{11}H_{21}O_4N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{10}(CO_2·CH_3)·OH$. — Jodid $C_{11}H_{20}O_3N·I$. Nadeln (aus Alkohol). *F*: 182—182,5°; leicht löslich in Wasser, in heißem Methanol (in ca. 4 Tln.) und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Essigester (WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **34**, 1461; *A.* **326**, 69). Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge Dimethylamin und Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 55—56° (Bd. IX, S. 429).

```
     H2C—CH—CH2    OH               H2C—CH———CH2    OH
I.    |   NH  C<                II.   |  N·CH3  C<
     H2C—CH—CH2    CO2H             H2C—CH———CH2    CO2H
```

2. ***3-Oxy-nortropan-carbonsäure-(3), Nortropanol-(3)-carbonsäure-(3), Nor-α-ekgonin*** $C_8H_{13}O_3N$, Formel I.

3-Oxy-tropan-carbonsäure-(3), Tropanol-(3)-carbonsäure-(3), α-Ekgonin $C_9H_{15}O_3N$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von Tropinon-cyanhydrin (S. 212) mit konz. Salzsäure; zur Reinigung führt man das entstandene α-Ekgonin durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure in den Methylester über und zerlegt diesen durch Kochen mit Wasser (WILLSTÄTTER, *B.* **29**, 2218, 2220; vgl. Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 91711; *Frdl.* **4**, 1221). — Krystallisiert aus heißgesättigter wäßriger Lösung in Blättern mit 1 H_2O; durch Eindampfen der wäßr. Lösung oder Fällen aus wäßr. Lösung mit Alkohol erhält man Krystalle mit $^1/_2$ H_2O; wird bei 130° wasserfrei; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 305° unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther; die wäßr. Lösung reagiert neutral (W.). — Spaltet beim Erwärmen mit Bleidioxyd sofort Kohlendioxyd ab (W.). — Die wäßr. Lösung schmeckt schwach süßlich bitter (W.). — Hydrochlorid. Prismen. *F*: 250°; zersetzt sich bei 260°; sehr schwer löslich in Alkohol (SCHERING). — $C_9H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Bernsteingelbe Säulen. *F*: 183—184° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.). — $2C_9H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 5H_2O$. Orangegelbe Tafeln. *F*: 223—224° (Zers.); sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (W.).

O-Benzoyl-α-ekgonin $C_{16}H_{19}O_4N = CH_3·NC_7H_{10}(CO_2H)·O·CO·C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Ekgonin in konzentrierter wäßriger Lösung mit Benzoesäureanhydrid (WILLSTÄTTER, *B.* **29**, 2223). — Kugelige Krystallaggregate oder Blätter mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser); wird bei 130° wasserfrei. *F*: 209° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

α-Ekgonin-methylester $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3·NC_7H_{10}(CO_2·CH_3)·OH$. *B.* s. o. bei α-Ekgonin. — Prismen (aus Aceton oder Essigester). *F*: 114° (W., *B.* **29**, 2220). Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in Ligroin und in kaltem Aceton. — $C_{10}H_{17}O_3N + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Blätter (aus Wasser). *F*: 95—96°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $2C_{10}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). *F*: 204° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{17}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Würfel (aus Methanol). *F*: 189—191°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol.

O-Benzoyl-α-ekgonin-methylester, α-Cocain $C_{17}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1540. — *B.* Beim Kochen von α-Ekgonin-methylester mit Benzoylchlorid in Benzol (W., *B.* **29**, 2224). — Prismen (aus Ligroin). F: 87—88°. Fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Die salzsaure Lösung wird durch Soda oder Ammoniak milchig gefällt; auf Zusatz von Wasser oder wäßr. Ammoniak entsteht eine klare Lösung, aus der sich bald Nadeln von α-Cocain ausscheiden. — Schmeckt bitter. Zeigt (auch in Form seiner Salze) keine betäubende Wirkung auf die Zungennerven. — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl$. Nadeln und Prismen (aus Amylacetat oder aus Methanol + Äther). F: 180° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, heißem Aceton, schwer in Essigester, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Äther. — $C_{17}H_{21}O_4N + HI + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Wird bei 130° wasserfrei; F: 192° (Zers.). — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3$. Blätter (aus Methanol). F: 222° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Methanol. — $2C_{17}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{21}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Säulen (aus Methanol). F: 195°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Methanol.

$$\begin{array}{l} H_2C—CH——CH_2 \\ |\quad\;\; N\cdot CH_3\;\; C{<}^{O\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CO_2\cdot CH_3} \\ H_2C—CH——CH_2 \end{array}$$

O-Benzoyl-α-ekgonin-äthylester, α-Cocäthylin $C_{18}H_{23}O_4N = CH_3\cdot NC_7H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung des (nur als wasserlösliches Öl erhaltenen) α-Ekgonin-äthylesters (WILLSTÄTTER, *B.* **29**, 2227). — $C_{18}H_{23}O_4N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Blätter (aus verd. Methanol). F: 188°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

α-Ekgonin-nitril, Tropinon-cyanhydrin $C_9H_{14}ON_2 = CH_3\cdot NC_7H_{10}(CN)\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol Kaliumcyanid-Lösung in die konz. Lösung von 1 Mol salzsaurem Tropinon unter Kühlung (WILLSTÄTTER, *B.* **29**, 1577; vgl. Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 91711; *Frdl.* **4**, 1220). — Prismen (aus Essigester). Schmilzt bei 145°, dabei in Cyanwasserstoff und Tropinon zerfallend; schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, kaltem Benzol und kaltem Essigester; wird durch Erwärmen mit Wasser rasch zersetzt (W., *B.* **29**, 1577). Wird durch konz. Salzsäure zu α-Ekgonin verseift (W., *B.* **29**, 2220).

α-Ekgonin-hydroxymethylat $C_{10}H_{19}O_4N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{10}(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid entsteht aus α-Ekgonin-methylester-jodmethylat beim Kochen mit wäßr. Alkalien oder mit Acetylchlorid sowie bei wiederholtem Eindampfen mit konz. Salzsäure (WILLSTÄTTER, *B.* **29**, 2222). — Jodid $C_{10}H_{18}O_3N\cdot I$. Blättchen (aus Methanol). F: 225° (Zers.). — $C_{10}H_{18}O_3N\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen. F: 212° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

α-Ekgonin-methylester-hydroxymethylat $C_{11}H_{21}O_4N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf α-Ekgonin-methylester in Methanol (W., *B.* **29**, **2222**). — Beim Kochen des Jodids mit wäßr. Alkalien, mit konz. Salzsäure oder Acetylchlorid entsteht α-Ekgonin-jodmethylat. — Jodid $C_{11}H_{20}O_3N\cdot I$. Nadeln (aus Methanol). F: 201—202°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aceton und Essigester. — $C_{11}H_{20}O_3N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 120°. Fast unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in heißem Methanol.

O-Benzoyl-α-ekgonin-methylester-hydroxymethylat, α-Cocain-hydroxymethylat $C_{18}H_{25}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{18}H_{24}O_4N\cdot I + H_2O$. *B.* Aus α-Cocain und Methyljodid in Methanol (W., *B.* **29**, 2227). Blättchen (aus Wasser), Tafeln (aus Methanol). Wird bei 130° wasserfrei. F: 202°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_5O_3N$.

1. *3-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 3-Oxy-picolinsäure* $C_6H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(2) beim Diazotieren mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (KIRPAL, *M.* **29**, 231). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 215°. — Liefert bei der trocknen Destillation 3-Oxy-pyridin (Bd. XXI, S. 46).

(Formel: Pyridinring mit ·OH in 3- und ·CO_2H in 2-Stellung, N im Ring)

2. ***4-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4-Oxy-picolinsäure*** bezw. ***4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), Pyridon-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_6H_5O_3N$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erwärmen von Pyron-(4)-carbonsäure-(2) (Bd. XVIII, S. 405) mit konz. Ammoniak (Ost, *J. pr.* [2] **29**, 63, 64). Beim Erhitzen von 5-Chlor-4-oxy-picolinsäure mit Jodwasserstoff-Eisessig auf 200° (O., *J. pr.* [2] **27**, 291). Beim Behandeln von 1-Oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (S. 298) mit Zinn und Salzsäure (O., *J. pr.* [2] **29**, 379). — Blättchen mit 1 H_2O. F: ca. 250° (Zers.) (O., *J. pr.* [2] **29**, 64). Nicht flüchtig; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (O., *J. pr.* [2] **27**, 291). Elektrische Leitfähigkeit: Peratoner, Palazzo, *C.* **1905** II, 678; *G.* **36** I, 13. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und 4-Oxy-pyridin (O., *J. pr.* [2] **29**, 65). — $Ba(C_6H_4O_3N)_2+2H_2O$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (O., *J. pr.* [2] **27**, 292) — Hydrochlorid. Prismen (aus Salzsäure) (O., *J. pr.* [2] **27**, 292).

I. OH / N / CO_2H — II. O / N / H / CO_2H

5-Chlor-4-oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 5-Chlor-4-oxy-picolinsäure (5-Chlor-pyridon-(4)-carbonsäure-(2)) $C_6H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.5-Dichlor-2-trichlormethyl-pyridin (Bd. XX, S. 238) bezw. von 4.5-Dichlor-picolinsäure (S. 37) mit 80%iger Schwefelsäure (Ost, *J. pr.* [2] **27**, 281, 290). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 257° (Zers.) (O.). Nicht flüchtig (O.). Fast unlöslich in Chloroform (O.). Reagiert stark sauer (O.). — Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen (Bellmann, *J. pr.* [2] **29**, 9). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig auf 200° 4-Oxy-picolinsäure (O.). Gibt mit Ferrisalzen eine gelbrote Färbung (O.). — $Ca(C_6H_3O_3NCl)_2+4H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (O.).

OH / Cl / N / CO_2H

3. ***5-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 5-Oxy-picolinsäure*** $C_6H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-5-oxy-picolinsäure mit Zinn und Salzsäure (Bellmann, *J. pr.* [2] **29**, 7). — Tafeln mit 1 H_2O. F: 258° (Zers.). Nicht flüchtig. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Löslich in konz. Salzsäure. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure unter Bildung von Ammoniak. Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrisalzen eine gelbrote Färbung. — $Ca(C_6H_4O_3N)_2+4H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_4O_3N)_2$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

HO / N / CO_2H

4-Chlor-5-oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4-Chlor-5-oxy-picolinsäure $C_6H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4.5-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf ca. 200°, Extrahieren des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser und Kochen der wäßr. Lösung (Bellmann, *J. pr.* [2] **29**, 2, 5, 13). Entsteht auch bei analoger Behandlung von 4.5-Dioxy-2-methyl-pyridin (Bd. XXI, S. 163) (B., *J. pr.* [2] **29**, 19). — Nadeln mit 1 H_2O. F: 224° (Zers.). Nicht flüchtig. Unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol, fast unlöslich in kaltem, löslich in 25—30 Tln. heißem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Löslich in konz. Mineralsäuren. — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure 5-Oxy-picolinsäure. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid einen schmutzigroten Niederschlag, der sich auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid mit gelbroter Farbe löst. — $Ca(C_6H_3O_3NCl)_2+aq$. Nadeln, die an der Luft rasch verwittern. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $CaC_6H_2O_3NCl+{}^1/_2H_2O$. Gelbliches Pulver. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $C_6H_4O_3NCl+HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird bei wiederholtem Eindampfen mit Wasser in die Komponenten zerlegt.

Cl / HO / N / CO_2H

4. ***6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Oxy-picolinsäure*** bezw. ***6-Oxo-1.6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), Pyridon-(6)-carbonsäure-(2)*** $C_6H_5O_3N$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-6-oxy-picolinsäure mit Jodwasserstoff-Eisessig auf 200—210° (Ost, *J. pr.* [2] **27**, 289). — Wasserfreie Nadeln oder Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 267°. Nicht flüchtig. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in konz. Salzsäure. — Reduziert Silber-Lösung nicht. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure über 220° unter Bildung von Ammoniak. — $K_2C_6H_3O_3N+H_2O$. Nadeln. — $Ca(C_6H_4O_3N)_2$. Prismen oder Tafeln. Löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_4O_3N)_2+H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

III. HO / N / CO_2H — IV. O: / N / H / CO_2H

4-Chlor-6-oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4-Chlor-6-oxy-picolinsäure (4-Chlor-pyridon-(6)-carbonsäure-(2)) $C_6H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GRAF, *J. pr.* [2] **133** [1932], 37, 45. — *B.* Neben 4-Chlor-picolinsäure beim Erhitzen von Picolinsäure mit 5 Mol Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid im Rohr auf 250—270° und Kochen des entstandenen Gemisches von 4-Chlor-2-trichlormethyl-pyridin und 4.6-Dichlor-2-trichlormethyl-pyridin mit $80^0/_0$iger Schwefelsäure (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] **34**, 250, 251, 254, 255). — Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei 315° unter teilweiser Sublimation (S.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Chloroform (S.). Sehr schwer löslich in heißer konzentrierter Salzsäure (S.). Starke Säure (S.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 200° Ammoniak (S.). Gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung (S.).

Cl
HO · N · CO_2H

4.5-Dichlor-6-oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4.5-Dichlor-6-oxy-picolinsäure (4.5-Dichlor-pyridon-(6)-carbonsäure-(2)) $C_6H_3O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.5.6-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin mit $80^0/_0$iger Schwefelsäure (OST, *J. pr.* [2] **27**, 281, 288; vgl. GRAF, *J. pr.* [2] **133** [1932], 38, 39, 49). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: ca. 282° (Zers.) (O.). Fast unlöslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser (O.). — Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen (O.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig auf 200—210° 6-Oxy-picolinsäure (O.). Gibt mit Ferrisalzen eine schwache gelbrote Färbung (O.). — $Ca(C_6H_2O_3NCl_2)_2$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (O.).

Cl
Cl ·
HO · N · CO_2H

5. ***2-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Oxy-nicotinsäure*** bezw. ***2-Oxo-1.2-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), Pyridon-(2)-carbonsäure-(3)*** $C_6H_5O_3N$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.5) mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid im Rohr auf 210° (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 295). Aus 2-Amino-pyridin-carbonsäure-(3) durch Diazotieren mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (PHILIPS, *A.* **288**, 264). Neben Chinolin-carbonsäure-(6) beim Kochen von 6-[x-Amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure (WEIDEL, v. GEORGIEVICS, *M.* **9**, 144, 145). — Nadeln (aus Wasser). F: 255° (Zers.) (PH.), 256° (unkorr.) (W., ST.; W., v. G.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (PH.; vgl. W., ST.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 5×10^{-6} (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 387). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2-Oxy-pyridin (W., ST.; PH.). Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Pyridin (W., v. G.). Einw. von Thionylchlorid: KIRPAL, *M.* **27**, 376. Gibt mit Ferrosulfat eine gelbliche (W., ST.), mit Eisenchlorid in konz. Lösung eine gelbe Färbung (W., v. G.). — $AgC_6H_4O_3N$. Nadeln. Lichtbeständig (W., ST.).

I. · CO_2H · OH N   II. · CO_2H :O N H

Methylester $C_7H_7O_3N = NC_5H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-nicotinsäure mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (KIRPAL, *M.* **27**, 376). Entsteht auch beim gelinden Erwärmen von 2-Oxy-nicotinsäure mit Thionylchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methylalkohol (K.). — Nadeln (aus Benzol). F: 153°.

Anhydrid des 1-Carboxymethyl-2-oxy-3-carboxy-pyridiniumhydroxyds, 2-Oxy-nicotinsäure-betain (Pyridon-(2)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(1)) $C_8H_7O_5N = [C_5H_3\overset{+}{N}(OH)(CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O})\cdot CO\cdot\overset{-}{O}]H^+$ bezw. $C_5H_3N(:O)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer schwach alkalischen Lösung von 2-Oxy-nicotinsäure mit Chloressigsäure (KIRPAL, *M.* **29**, 471, 472, 483). — Nadeln (aus Wasser). F: 240° (Zers.).

6. ***4-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-nicotinsäure*** bezw. ***4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), Pyridon-(4)-carbonsäure-(3)*** $C_6H_5O_3N$, Formel III bezw. IV. *B.* Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf 4-Amino-pyridin-carbonsäure-(3) in konz. Schwefelsäure und Eintragen des Diazoniumsalzes in Eiswasser (KIRPAL, *M.* **23**, 240, 246). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 250° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bildung von 4-Oxy-pyridin.

III. OH · CO_2H N   IV. O · CO_2H N H

Anhydrid des 1-Carboxymethyl-4-oxy-3-carboxy-pyridiniumhydroxyds, 4-Oxy-nicotinsäure-betain (Pyridon-(4)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(1)) $C_8H_7O_5N = [C_5H_3\overset{+}{N}(OH)(CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O})\cdot CO\cdot\overset{-}{O}]H^+$ bezw. $C_5H_3N(:O)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen einer schwach alkalischen Lösung von 4-Oxy-nicotinsäure mit Chloressigsäure (KIRPAL, *M.* **29**, 471, 472, 484). — Tafeln. F: 220° (Zers.).

7. ***6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-nicotinsäure*** bezw. ***6-Oxo-1.6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), Pyridon-(6)-carbonsäure-(3)*** $C_6H_5O_3N$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Cumalin-carbonsäure-(5)-methylester (Bd. XVIII, S. 406) durch Einw. von wäßr. Ammoniak und darauffolgendes Kochen mit Natronlauge (v. PECHMANN, WELSH, *B.* **17**, 2391; v. P., BALTZER, *B.* **24**, 3145). Aus 6-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 195° (KOENIGS, GEIGY, *B.* **17**, 589) oder mit Eisessig im Rohr auf 250° (DIAMANT, *M.* **16**, 767; vgl. K., G.). Beim Behandeln von 6-Amino-pyridin-carbonsäure-(3) mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure und Aufgießen der Lösung auf Eis (MARCKWALD, *B.* **27**, 1323). Aus 6-Hydrazino-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3447) oder ihrem Hydrazid beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1114). — Nadeln (aus Wasser). F: 301—302° (Zers.) (K., G.), 303° (Zers.) (v. P., W.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (K., G.; v. P., W.). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (v. P., W.). Verbindet sich nicht mit Säuren (v. P., W.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° oder bei der trocknen Destillation des Silbersalzes 2-Oxy-pyridin (v. P., W.; v. P., B.; D.). Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Pyridin (v. P., W.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in heißer alkalischer Lösung bilden sich Ammoniak, trans-α-Methyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 775) und ihr Monoamid (v. SMOLUCHOWSKI, *M.* **15**, 56). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 120° bis 130° und Eintragen des Reaktionsprodukts in Eiswasser erhält man 6-Chlor-nicotinsäure (v. P., W.); behandelt man das Reaktionsprodukt mit Methylalkohol, so entsteht 6-Chlor-nicotinsäure-methylester (REISSERT, *B.* **28**, 121). Bei kurzem Kochen mit Thionylchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methylalkohol bildet sich 6-Oxy-nicotinsäure-methylester (H. MEYER, *M.* **22**, 440). Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in wäßrig-alkalischer (MEY., *M.* **26**, 1318) oder methylalkoholisch-alkalischer Lösung (v. P., W.; v. P., *B.* **18**, 317) 1-Methyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) (S. 298). Bei der Einw. von Diazomethan in Äther bilden sich 1-Methyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester und wenig 6-Methoxy-nicotinsäure-methylester (MEY., *M.* **26**, 1320). — Gibt mit Eisenchlorid eine blaßgelbe Färbung (K., G.; vgl. v. P., W.). — $Pb(C_6H_4O_3N)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 160° $2H_2O$ und ist bei 180° wasserfrei; zersetzt sich oberhalb 180° (K., G.).

6-Methoxy-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Methoxy-nicotinsäure $C_7H_7O_3N = NC_5H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-nicotinsäure mit Natriummethylat und Methylalkohol im Rohr auf 110° (H. MEYER, *M.* **28**, 59). — Blättchen (aus Wasser und Aceton). F: 173°. — Liefert beim Erhitzen über 260° 6-Oxy-nicotinsäure und wenig 2-Methoxy-pyridin.

6-Äthoxy-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Äthoxy-nicotinsäure $C_8H_9O_3N = NC_5H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von 6-Chlor-nicotinsäure mit alkoh. Natronlauge (REISSERT, *B.* **28**, 122). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser.

6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3)-methylester, 6-Oxy-nicotinsäure-methylester (Pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester) $C_7H_7O_3N = NC_5H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des Einwirkungsprodukts von Thionylchlorid auf 6-Oxy-nicotinsäure mit Methylalkohol (H. MEYER, *M.* **22**, 440). — Tafeln (aus Aceton). F: 164° (M., *M.* **22**, 440). — Liefert beim Behandeln mit Diazomethan in Äther fast ausschließlich 1-Methyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester (M., *M.* **26**, 1321).

6-Methoxy-pyridin-carbonsäure-(3)-methylester, 6-Methoxy-nicotinsäure-methylester $C_8H_9O_3N = NC_5H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben 1-Methyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester beim Behandeln von 6-Oxy-nicotinsäure mit Diazomethan in Äther (H. MEYER, *M.* **26**, 1320). Aus 6-Methoxy-nicotinsäure und Diazomethan (M., *M.* **28**, 61). — Nadeln von anisartigem Geruch. F: 42°; Kp: 256°; bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (M., *M.* **28**, 61). Unlöslich in heißem Wasser (M., *M.* **26**, 1320).

6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 6-Oxy-nicotinsäure-äthylester (Pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester) $C_8H_9O_3N = NC_5H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 6-Oxy-nicotinsäure im Chlorwasserstoffstrom (MILLS, WIDDOWS, *Soc.* **93**, 1381). — Nadeln (aus Wasser). F: 149—150°.

6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3)-hydrazid, 6-Oxy-nicotinsäure-hydrazid (Pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-hydrazid) $C_6H_7O_2N_3 = NC_5H_3(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxy-nicotinsäure-äthylester mit einer $50^0/_0$igen Lösung von Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (M., W., *Soc.* **93**, 1381). — Krystalle (aus Alkohol). F: 310° (nach vorher-

gehender Dunkelfärbung). Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leicht in Wasser und Eisessig. — Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrichlorid gelb.

6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3)-azid, 6-Oxy-nicotinsäure-azid (Pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-azid) $C_6H_4O_2N_4 = NC_5H_3(OH)\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Bei tropfenweisem Zusatz einer Lösung von 1 Mol 6-Oxy-nicotinsäure-hydrazid und 1 Mol Natriumnitrit in 12%iger Natronlauge zu der berechneten Menge eiskalter verdünnter Salzsäure (M., W., *Soc.* **93**, 1382). — Krystalle (aus Benzol). F: 139—140° (Zers.). Färbt sich schnell rot. — Liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Bis-[6-oxy-pyridyl-(3)]-barnstoff (Syst. No. 3420).

5-Chlor-6-oxy-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Chlor-6-oxy-nicotinsäure (5-Chlor-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)) $C_6H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verseifen des Methylesters mit verd. Natronlauge (v. PECHMANN, MILLS, *B.* **37**, 3832). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Nicotinsäure mit 5 Mol Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid im Rohr auf 250—270°, Destillieren des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf und Kochen des überdestillierten Öls mit 80%iger Schwefelsäure (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] **34**, 259, 260). — Platten oder Nadeln (aus Wasser). F: 302° (unkorr.) (S.), 308° (Zers.) (v. P., M.). Unlöslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol (S.; vgl. v. P., M.). Verbindet sich nicht mit Mineralsäuren (S.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 100—120° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser, zuletzt mit Soda-Lösung, 5.6-Dichlor-nicotinsäure (v. P., M.). — Gibt mit Eisenchlorid eine schmutzigrote Färbung (S.). — Bariumsalz. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (S.).

Methylester $C_7H_6O_3NCl = NC_5H_2Cl(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf 3-Chlor-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester (Bd. XVIII, S. 406) (v. PECHMANN, MILLS, *B.* **37**, 3832). — Prismen (aus Wasser). F: 218°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, löslich in Äther und Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich in Soda-Lösung und wird aus dieser Lösung durch CO_2 gefällt. — $NaC_7H_5O_3NCl$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

5-Brom-6-oxy-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Brom-6-oxy-nicotinsäure (5-Brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)) $C_6H_4O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verseifen des Methylesters mit Natronlauge (v. PECHMANN, *B.* **17**, 2398). — Nadeln oder rhombenförmige Tafeln (aus Wasser). F: 296°. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Methylester $C_7H_6O_3NBr = NC_5H_2Br(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester (Bd. XVIII, S. 406) (v. PECHMANN, *B.* **17**, 2398). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 1-Amino-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester (S. 299) in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (v. P., MILLS, *B.* **37**, 3839). Beim Kochen von 5.5'-Dibrom-6.6'-dioxo-bis-[1.6-dihydro-pyridyl-(1)]-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester (S. 300) mit Zinkstaub in Eisessig (v. P., M.). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 221—222° (v. P.; v. P., M.). Unlöslich in kalten Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig (v. P.). Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt (v. P.).

5-Nitro-6-oxy-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Nitro-6-oxy-nicotinsäure (5-Nitro-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)) $C_6H_4O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-6-amino-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3434) beim Diazotieren in konz. Schwefelsäure und Zersetzen der Diazoniumsalz-Lösung mit Eis (MARCKWALD, *B.* **27**, 1335; vgl. RÄTH, PRANGE, *A.* **467** [1928], 3, 9). — Krystalle (aus Wasser). F: 277° (Zers.) (R., P.; vgl. M.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser in der Kälte, leicht in der Wärme (M.). — $NH_4C_6H_3O_5N_2$. Gelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $BaC_6H_2O_5N_2$. Gelbe Krystalle (M.).

8. ***2-Oxy-pyridin-carbonsäure-(4), 2-Oxy-isonicotinsäure*** bezw. ***2-Oxo-1.2-dihydro-pyridin-carbonsäure-(4), Pyridon-(2)-carbonsäure-(4)*** $C_6H_5O_3N$, Formel I bezw. II.

6-Chlor-2-oxy-pyridin-carbonsäure-(4), 6-Chlor-2-oxy-isonicotinsäure (6-Chlor-pyridon-(2)-carbonsäure-(4)) $C_6H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dichlor-isonicotinsäure oder ihrem Äthylester beim Eindampfen mit wäßr. Natronlauge (SELL, DOOTSON, *Soc.* **71**, 1075). Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(4) (S. 254) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler und Zersetzen des Reaktions-

produkts mit heißem Wasser (S., D., *Soc.* 71, 1070, 1072). Beim Behandeln von 6-Chlor-2-amino-pyridin-carbonsäure-(4) mit nitrosen Gasen in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Erwärmen des mit Wasser verd. Reaktionsgemisches (S., D., *Soc.* 77, 236). — Nadeln (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (S., D., *Soc.* 71, 1074). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (S., D., *Soc.* 71, 1072). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, mäßig löslich in heißem Wasser (S., D., *Soc.* 71, 1074), leicht in heißem Alkohol (S., D., *Soc.* 77, 237). Die wäßr. Lösung zeigt blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Säuren nicht verschwindet (S., D., *Soc.* 71, 1074). Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonat-Lösung (S., D., *Soc.* 71, 1074). Unlöslich in verd. Mineralsäuren (S., D., *Soc.* 77, 237). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 170—180° 6-Amino-2-oxy-pyridin-carbonsäure-(4) (S., D., *Soc.* 77, 237). — Salze: S., D., *Soc.* 71, 1074. — Kupfersalz. Grünblaue Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_6H_3O_3NCl$. Amorph. Schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag_2C_6H_2O_3NCl$. Niederschlag. Unbeständig. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_3O_3NCl)_2 + 9H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

Methylester $C_7H_6O_3NCl = NC_5H_2Cl(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 189° bis 190° (unkorr.) (S., D., *Soc.* 77, 236).

9. ***3-Oxy-pyridin-carbonsäure-(4), 3-Oxy-isonicotinsäure*** $C_6H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(4) beim Diazotieren mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (KIRPAL, *M.* 23, 932, 936). — Tafeln (aus Wasser). F: 315° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt bei der Destillation 3-Oxy-pyridin (Bd. XXI, S. 46)

Anhydrid des 1-Carboxymethyl-3-oxy-4-carboxy-pyridiniumhydroxyds, 3-Oxy-isonicotinsäure-betain $C_8H_7O_5N = [C_5H_3\overset{+}{N}(OH)(CH_2\cdot CO\cdot \overset{-}{O})\cdot CO\cdot \overset{-}{O}]H^{+}$ bezw. $C_5H_3N(:O)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen einer schwach alkalischen Lösung von 3-Oxy-isonicotinsäure mit Chloressigsäure (KIRPAL, *M.* 29, 471, 473, 483). — Nadeln. F: 200° (Zers.).

2. 3-Oxymethyl-pyridin-carbonsäure-(2), 3-Oxymethyl-picolinsäure

3-Oxymethyl-picolinsäure $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Lacton der 3-Oxymethyl-picolinsäure (Syst. No. 4278) durch Einw. von Barytwasser (ZINCKE, WINZHEIMER, *A.* 290, 355). — $Ba(C_7H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser).

3. Oxy-carbonsäuren $C_8H_9O_3N$.

1. ***β-Oxy-β-[α-pyridyl]-propionsäure, β-[α-Pyridyl]-hydracrylsäure*** $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Brom-β-[α-pyridyl]-propionsäure durch Erwärmen mit Soda-Lösung (EINHORN, *A.* 265, 231; vgl. FEIST, *Ar.* 240, 189). — Krystalle. F: 86° (EI.). — $Cu(C_8H_8O_3N)_2 + CuO$. Blaue Krystalle (aus verd. Ammoniak) (EI.). — $C_8H_9O_3N + HCl$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 147° (EI.). — $2C_8H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 191° (EI.).

O-Benzoyl-β-[α-pyridyl]-hydracrylsäure $C_{15}H_{13}O_4N = NC_5H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von β-[α-Pyridyl]-hydracrylsäure-äthylester mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (EINHORN, *A.* 265, 234). — Prismen (aus Wasser). F: 135,5°. — Silbersalz. Krystalle. — Hydrochlorid. Krystallinisch. Wird durch Wasser zersetzt.

β-[α-Pyridyl]-hydracrylsäure-methylester $C_9H_{11}O_3N = NC_5H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-[α-Pyridyl]-hydracrylsäure durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (EINHORN, *A.* 265, 233). — $2C_9H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 178,5°.

O-Benzoyl-β-[α-pyridyl]-hydracrylsäure-methylester $C_{16}H_{15}O_4N = NC_5H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der O-Benzoyl-β-[α-pyridyl]-hydracrylsäure durch Erwärmen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (EINHORN, *A.* 265, 235). Aus β-[α-Pyridyl]-hydracrylsäure-methylester durch Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (EI.). — Prismen (aus Äther). F: 79°.

β-[α-Pyridyl]-hydracrylsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_3N = NC_5H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-[α-Pyridyl]-hydracrylsäure durch Einw. von alkoh. Salzsäure (EINHORN, *A.* 265, 233). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol + Äther).

2. ***α-Oxy-β-[α-pyridyl]-propionsäure, β-[α-Pyridyl]-milchsäure*** $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurem 2-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin durch Kochen mit

verd. Alkalicarbonat-Lösung (EINHORN, *A*. **265**, 212; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 42987; *Frdl.* 1, 194). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 124—125° (EI.). Schwer löslich in Essigester, leichter in Chloroform (EI.). — Geht beim Erhitzen im Vakuum auf 130—140° oder bei der Vakuumdestillation des Silbersalzes in β-[α-Pyridyl]-acrylsäure (S. 55) über (EI.). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-carbonsäure-(2) (EI.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol und nachfolgendem Kochen mit Wasser 3-Oxy-piperolidon-(2) (Bd. XXI, S. 576) (LÖFFLER, KAIM, *B*. **42**, 100). Beim Erhitzen mit Phosphortribromid im Rohr in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 130—140° erhält man α-Brom-β-[α-pyridyl]-propionsäure (FEIST, *Ar*. **240**, 196). — $Cu(C_8H_8O_3N)_2 + CuO$. Grüne Nadeln (aus Ammoniak). Fast unlöslich in kaltem Wasser (EI.). — $AgC_8H_8O_3N$. Nadeln (aus verd. Ammoniak). Schwer löslich in Wasser (EI.). — $C_8H_9O_3N + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 85—86° (EI.). — $C_8H_9O_3N + HBr$. Nadeln (aus Eisessig oder absol. Alkohol). F: 125° bis 126° (EI.), 126—127° (F.). — $C_8H_9O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Säulen. F: 177° (EI.), 180° (F.). — $2C_8H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 202—204° (EI.).

O-Benzoyl-β-[α-pyridyl]-milchsäure $C_{15}H_{13}O_4N = NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B*. Durch Erwärmen einer wäßr. Lösung von β-[α-Pyridyl]-milchsäure mit Benzoesäureanhydrid auf 90° (EINHORN, *A*. **265**, 217). — Nadeln (aus Wasser). F: 145° (Zers.). — Silbersalz. Nadeln (aus verd. Ammoniak). — $2C_{15}H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 179° (Zers.).

β-[α-Pyridyl]-milchsäure-methylester $C_9H_{11}O_3N = NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B*. Aus dem Silbersalz der β-[α-Pyridyl]-milchsäure durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 50—60° (EINHORN, *A*. **265**, 219). Aus β-[α-Pyridyl]-milchsäure durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (EI.). — Krystalle. F: ca. 34°. — $C_9H_{11}O_3N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: ca. 119°.

O-Benzoyl-β-[α-pyridyl]-milchsäure-methylester $C_{16}H_{15}O_4N = NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B*. Aus dem Silbersalz der O-Benzoyl-β-[α-pyridyl]-milchsäure durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf dem Wasserbad (EINHORN, *A*. **265**, 218). Aus β-[α-Pyridyl]-milchsäure-methylester durch Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (EI.). — Nadeln. F: ca. 41°. — $2C_{16}H_{15}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 193° (Zers.).

β-[α-Pyridyl]-milchsäure-tropylester, [α-Oxy-β-(α-pyridyl)-propionyl]-tropein $C_{16}H_{22}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein auf 130—135° erhitztes Gemisch von β-[α-Pyridyl]-milchsäure und Tropin (Bd. XXI, S. 16) (JOWETT, PYMAN, *Soc*. **95**, 1024). — Krystallisiert nicht. Wirkt mydriatisch. — $C_{16}H_{22}O_3N_2 + 2HCl$. Zerfließliche Prismen (aus absol. Alkohol). F: 208—210° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem absolutem Alkohol. — $2C_{16}H_{22}O_3N_2 + H_2SO_4$. Sehr zerfließliche Nadeln (aus absol. Alkohol + Aceton). F: 152—154° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{22}O_3N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 1^1/_2H_2O$. Körner (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 223° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

H_2C—CH——CH_2 | N·CH_3 CH·O·CO·CH(OH)·CH_2·C_5H_4N | H_2C—CH——CH_2

3. ***[6-Oxy-4-methyl-pyridyl-(2)]-essigsäure, α'-Oxy-γ-picolin-α-essigsäure*** $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit warmer verd. Natronlauge (COLLIE, *Soc*. **71**, 304, 305, 310). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 190—191°. — Geht beim Erhitzen unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin über. — $Ag_2C_8H_7O_3N$. Krystalle (aus Wasser).

CH_3 / HO·(N)·CH_2·CO_2H

Äthylester $C_{10}H_{13}O_3N = NC_5H_2(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Neben 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von β-Amino-crotonsäure-äthylester, die nur zur Hälfte mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, auf 120° (COLLIE, *Soc*. **71**, 303, 309; vgl. C., *B*. **20**, 446). — F: 166—167° (C., *Soc*. **71**, 303, 309). — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig den Äthylester eines Dibromderivats (s. u.) (C., *Soc*. **71**, 309). Wird durch warme verdünnte Natronlauge leicht verseift (C., *Soc*. **71**, 304, 305, 310).

Dibromderivat $C_8H_7O_3NBr_2 = NC_7H_6OBr_2 \cdot CO_2H$. *B*. Beim Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit Natronlauge (C., *Soc*. **71**, 310). — Nadeln. Zerfällt bei 256—258° unter teilweiser Verkohlung unter Bildung von Kohlendioxyd, Bromaceton und Bromwasserstoff.

Äthylester des Dibromderivats $C_{10}H_{11}O_3NBr_2 = NC_7H_6OBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Durch Bromieren von [6-Oxy-4-methyl-pyridyl-(2)]-essigsäureäthylester in Eisessig (C., *Soc*. **71**, 309). — F: 168—170°.

4. *6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-2.4-dimethyl-nicotinsäure, α'-Oxy-α.γ-lutidin-β-carbonsäure* $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) bei längerem Kochen mit konz. Alkalilauge (COLLIE, *Soc.* 71, 305, 306; vgl. auch C., *B.* **20**, 446; ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* **259**, 173; FLEISCHMANN, *Soc.* **91**, 257) oder beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (MOIR, *Soc.* **81**, 109). Entsteht auch aus Isodehydracetsäure (Bd. XVIII, S. 409) durch Erwärmen mit konz. Ammoniak-Lösung (NIEMK, v. PECHMANN, *A.* **261**, 206). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt gegen 300° unter Zerfall in Kohlendioxyd und 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin (C., *Soc.* 71, 306). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (C., *Soc.* 71, 306). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 5-Nitro-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (C., TICKLE, *Soc.* 73, 234). — Ammoniumsalz. F: ca. 270° (Zers.); leicht löslich in Wasser (MOIR).

Methylester $C_9H_{11}O_3N = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-2-amino-4.6-dimethyl-[1.2-pyran]-carbonsäure-(5)-methylester (Bd. XVIII, S. 410) durch Einw. von alkoh. Salzsäure (KERP, *A.* **274**, 275). — Nadeln (aus Wasser). F: 202°.

Äthylester $C_{10}H_{13}O_3N = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Hydrochlorids des β-Amino-crotonsäure-äthylesters auf ca. 120° (COLLIE, *Soc.* 71, 303; vgl. C., *B.* **20**, 445). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in auf 150—160° erhitzten Isodehydracetsäure-äthylester (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* **259**, 173, 185). Aus ζ-Oxo-β-imino-δ-methyl-ζ-[2.4-dioxo-6-methyl-dihydropyryl-(3)]-δ-hexylen-γ-carbonsäure-äthylester (Bd. XVIII, S. 508) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (FLEISCHMANN, *Soc.* **91**, 257). — Nadeln (aus Wasser). F: 138—139° (C., *Soc.* 71, 303), 138° (FL.). Löslich in konz. Schwefelsäure (C., *B.* **20**, 445). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180° 6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (C., *Soc.* 71, 305; C., LEAN, *Soc.* 73, 589). Bei der Einw. von Brom in Chloroform (KERP, *A.* **274**, 281) oder in Eisessig (C., *Soc.* 71, 305) erhält man 5-Brom-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester. Wird erst bei längerem Kochen mit konz. Natronlauge (C., *Soc.* **71**, 305, 306) oder beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (MOIR, *Soc.* **81**, 109) vollständig verseift.

Amid $C_8H_{10}O_2N_2 = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Acetessigsäureamid (CLAISEN, K. MEYER, *B.* **35**, 584). — Krystallinisch.

6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, α'-Oxy-β-cyan-α.γ-lutidin $C_8H_8ON_2 = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (Bd. III, S. 660) durch Kochen mit Wasser (MOIR, *Soc.* **81**, 101), neben einer isomeren Verbindung $C_8H_8ON_2$ (s. u.) (v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 515, 521; vgl. HOLTZWART, *J. pr.* [2] **39**, 239; v. M., *J. pr.* [2] **52**, 89; *C.* **1908** II, 593). Aus α-Cyan-acetessigester durch Kochen mit Wasser (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 518). Aus 6-Amino-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril durch Einw. von Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 89; **78**, 515, 517; *C.* **1908** II, 593; MOIR, *Soc.* **81**, 111). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Eisessig). F: 305° (korr.) (MOIR). Löslich zu ca. 1% in siedendem Wasser und Alkohol, leichter löslich in siedendem Eisessig, löslich in 600 Tln. siedendem Benzol (MOIR). Löslich in Alkalien (HELD; MOIR; v. M., *J. pr.* [2] **78**, 522). — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid 6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril (v. M., *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 517). Bei der Einw. von Bromwasser (HELD) oder von Brom in Eisessig bei 40° (MOIR) erhält man 5-Brom-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril. Liefert beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 170° 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin (MOIR). Beim Erwärmen mit Methyljodid in methylalkoholisch-alkalischer Lösung bilden sich 1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-nitril und geringe Mengen 6-Methoxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril (v. M., *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 518). — $NaC_8H_7ON_2$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Aceton (MOIR). — $KC_8H_7ON_2$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Aceton (MOIR).

Verbindung $C_8H_8ON_2$ [2.4-Dimethyl-3-cyan-pyridon-(6) (?)]. *B.* Beim Kochen von Diacetonitril mit Wasser, neben 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril (HOLTZWART, *J. pr.* [2] **39**, 239; v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 89; **78**, 515, 521; *C.* **1908** II, 593; vgl. dagegen MOIR, *Soc.* **81**, 111). Aus 6-Ureido-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril(?) beim Kochen mit Wasser (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 93; vgl. MOIR). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 230° (H.; v. M., *J. pr.* [2] **52**, 90, 93). Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge (v. M., *J. pr.* [2] **78**, 522). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid eine Verbindung $C_8H_6N_2$ vom Schmelzpunkt 174—175° (H.; v. M., *J. pr.* [2] **52**, 91; **78**, 522; *C.* **1908** II, 594).

6-Methoxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, α'-Methoxy-β-cyan-α.γ-lutidin $C_9H_{10}ON_2 = NC_5H(CH_3)_2(O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril durch Kochen mit Natriummethylat-Lösung (v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 518; *C.* **1908** II, 593). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96°. Kp: ca. 239°. — Liefert beim Erhitzen auf 300° 1.2.4-Trimethyl-3-cyan-pyridon-(6).

5-Brom-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 5-Brom-6-oxy-2.4-dimethyl-nicotinsäure-äthylester, β'-Brom-α'-oxy-α.γ-lutidin-β-carbonsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester durch Einw. von Brom in Chloroform (KERP, *A.* **274**, 281) oder Eisessig (COLLIE, *Soc.* **71**, 305). Aus Bromisodehydracetsäureäthylester (Bd. XVIII, S. 412) durch Behandeln mit trocknem Ammoniak bei 100° (K., *A.* **274**, 280) oder durch Kochen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak, neben 5.6-Dioxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (FEIST, *B.* **26**, 757). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155° (F.), 157° (K.), 158—159° (C.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser (F.).

CH_3; Br; $CO_2 \cdot C_2H_5$; HO; N; CH_3

5-Brom-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, β'-Brom-α'-oxy-β-cyan-α.γ-lutidin $C_8H_7ON_2Br = NC_5Br(CH_3)_2(OH) \cdot CN$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril durch Einw. von Brom in Eisessig bei 40° (MOIR, *Soc.* **81**, 106) oder von Bromwasser (HELD, *A. ch.* [6] **18**, 520). — Nadeln. F: 327° (korr.; Zers.) (M.). — $NaC_8H_6ON_2Br$ (H.). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (M.).

5-Nitro-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Nitro-6-oxy-2.4-dimethyl-nicotinsäure, β'-Nitro-α'-oxy-α.γ-lutidin-β-carbonsäure $C_8H_8O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) durch Einw. von Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (COLLIE, TICKLE, *Soc.* **73**, 234). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Essigsäure oder Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 260° (korr.) unter Zerfall in Kohlendioxyd und 5-Nitro-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin. Schwer löslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 5-Amino-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3).

CH_3; O_2N; CO_2H; HO; N; CH_3

Äthylester $C_{10}H_{12}O_5N_2 = NC_5(NO_2)(CH_3)_2(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (COLLIE, TICKLE, *Soc.* **73**, 233). — Blaßgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 215° (korr.). Schwer löslich in Wasser. — Wird von heißer Natronlauge langsam verseift.

Nitril, β'-Nitro-α'-oxy-β-cyan-α.γ-lutidin $C_8H_7O_3N_3 = NC_5(NO_2)(CH_3)_2(OH) \cdot CN$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril durch Einw. von rauchender Salpetersäure oder von Salpeterschwefelsäure in der Wärme (MOIR, *Soc.* **81**, 106). — Prismen (aus Wasser). F: 260° (korr.). — Liefert bei der Reduktion eine Verbindung, die an der Luft in Gegenwart von Ammoniak eine kirschrote Färbung gibt; mit Eisenchlorid erhält man eine grüne, allmählich blau werdende Färbung. — Ammoniumsalz. Rotbraune Prismen. F: 251° (korr.). — $NaC_8H_6O_3N_3$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

5. ***6-Oxy-2.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-2.5-dimethyl-nicotinsäure, α'-Oxy-α.β'-lutidin-β-carbonsäure*** $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Silberverbindung des 2-Oxy-4-äthoxy-2.5-dimethyl-5-cyan-piperidon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylesters(?) durch Behandeln mit Methyljodid in Methanol und nachfolgendes Kochen mit konz. Salzsäure (ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 162). Aus dem Äthylester (s. u.) bei kurzem Kochen mit verd. Alkalilauge (E., *G.* **31** II, 593; *B.* **34**, 3696). — Nadeln (aus konz. Essigsäure). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 300—305° unter Zersetzung (E.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (E.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) im Rohr auf ca. 150° 6-Oxy-2.5-dimethyl-pyridin (E.).

CH_3; CO_2H; HO; N; CH_3

6-Methoxy-2.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) $C_9H_{11}O_3N = NC_5H(CH_3)_2(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Methoxy-2.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester durch Kochen mit Alkalien (ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 170). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 167—168°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Benzol, leicht in Alkohol.

6-Oxy-2.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{13}O_3N = NC_5H(CH_3)_2(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-4-äthoxy-2.5-dimethyl-5-cyan-piperidon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester (?) durch Kochen mit verd. Salzsäure (ERRERA, *G.* **31** II, 592; *B.* **34**, 3695; vgl. E., LABATE, *G.* **33** II, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217° (E.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (E.). — Wird durch Alkalien leicht verseift (E.). Löst sich unzersetzt in siedender konzentrierter Salzsäure (E.), wird aber bei längerem Kochen verseift (E., L.). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) im Rohr auf ca. 150° 6-Oxy-2.5-dimethyl-pyridin (E.).

6-Methoxy-2.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{15}O_3N = NC_5H(CH_3)_2(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des 6-Oxy-2.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylesters durch Kochen mit Methyljodid in Methanol (ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 169). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 80° (wasserfrei). Nimmt an der Luft das Krystallwasser wieder auf. Die wasserhaltige Substanz ist leicht löslich in Methanol und Alkohol.

6. ***4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-2.6-dimethyl-nicotinsäure, γ-Oxy-α.α'-lutidin-β-carbonsäure*** $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester durch Kochen mit konz. Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 340). Aus 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-carbonsäure-(3) durch Erhitzen mit Ammoniak (COLLIE, *Soc.* **77**, 975; C., HILDITCH, *Soc.* **91**, 788). Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten aus β-Amino-crotonsäure-äthylester bei der Destillation (C., *A.* **226**, 310; *Soc.* **59**, 174; **67**, 215) oder bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid in Benzol (MICHAELIS, HANISCH, *B.* **35**, 3158; M., *A.* **366**, 339); man verseift ihn durch Kochen mit Alkalilauge (C., *A.* **226**, 310, 312; *Soc.* **59**, 176). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol) (C., *A.* **226**, 312). F: 251° (Zers.) (M.), 257—258° (korr.; Zers.) (C., *Soc.* **59**, 176). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin und Kohlendioxyd (M.; C., *Soc.* **59**, 176; **67**, 219; **77**, 975; C., HI.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 160° 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (SEDGWICK, C., *Soc.* **67**, 407). — $Cu(C_8H_8O_3N)_2$. Hellblaue Nadeln (C., *A.* **226**, 313). — $AgC_8H_8O_3N$ (C., *A.* **226**, 313; *Soc.* **77**, 975). — $Ba(C_8H_8O_3N)_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich (C., *A.* **226**, 312). Wird durch Kohlendioxyd zersetzt (C., *Soc.* **59**, 176; **77**, 975).

(Formel: OH; CO_2H; CH_3; N; CH_3)

4-Äthoxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{13}O_3N = NC_5H(CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester durch Erhitzen mit alkoh. Natronlauge im Rohr auf 170° (MICHAELIS, HANISCH, *B.* **35**, 3160). — Nadeln mit 3 H_2O (aus Wasser). F: 200—201°. — $NaC_{10}H_{12}O_3N$. Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $AgC_{10}H_{12}O_3N$. Prismen (aus Alkohol). — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 127°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{13}O_3N = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164° (korr.) (COLLIE, *Soc.* **59**, 174), 161° (MICHAELIS, *A.* **366**, 340). Kp: 240—250° (geringe Zers.) (C.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (M.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (C.) oder Phosphoroxychlorid (M.) 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester. Bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lösung entsteht 5-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (C.).

4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, γ-Oxy-β-cyan-α.α'-lutidin $C_8H_8ON_2 = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von Acetessigester mit Diacetonitril in Gegenwart von sehr wenig Piperidin (v. MEYER, *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 523, 524). — Nadeln (aus Alkohol). Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Alkalien.

5-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 5-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-nicotinsäure-äthylester, β'-Brom-γ-oxy-α.α'-lutidin-β-carbonsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester durch Einw. von Brom in essigsaurer Lösung (COLLIE, *Soc.* **59**, 175). — Nadeln oder Körner (aus verd. Alkohol). F: 249—250° (korr.).

(Formel: OH; Br; $CO_2\cdot C_2H_5$; CH_3; N; CH_3)

4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylat $C_{10}H_{15}O_3NS = (HO)(CH_3)NC_5H(CH_3)_2(S\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. — Jodid $C_{10}H_{14}O_2SN\cdot I$. *B.* Aus 1.2.6-Trimethyl-thiopyridon-(4)-carbonsäure-(3) durch Erhitzen mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **366**, 347). Prismen. F: 230°. Mäßig löslich in Wasser und Alkohol.

4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-hydroxymethylat $C_{12}H_{19}O_3NS = (HO)(CH_3)NC_5H(CH_3)_2(S\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{12}H_{18}O_2SN\cdot I$. *B.* Aus 1.2.6-Trimethyl-thiopyridon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester durch Erhitzen mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **366**, 345). Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

7. ***6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-4.6-dimethyl-nicotinsäure, α'-Oxy-α.γ-lutidin-β'-carbonsäure*** $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln des Äthylesters (S. 222) mit konz. Säuren in der Kälte oder mit konz. Alkalien in der Siedehitze (KNOEVENAGEL, CREMER, *B.* **35**, 2394). Aus dem Amid (S. 222) durch Erhitzen mit sehr konz. Alkalien (K., C.) oder durch Kochen mit salpetriger Säure (MOIR, *Soc.* **81**, 115). — Krystalle (aus Alkohol). F: 254° (K., C.), 252° (korr.) (M.). Löslich in heißem Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Wasser (K., C.). Löslich in konz. Salzsäure und in Alkalien (K., C.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin über (K., C.; M.). Liefert beim Nitrieren 3-Nitro-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5) (M.). — $KC_8H_8O_3N$. Nadeln (aus Alkohol) (M.).

(Formel: CH_3; HO_2C; HO; N; CH_3)

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3N = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit Acetylacetonamin (Bd. I, S. 785) in Gegenwart von Natriumäthylat (Knoevenagel, Cremer, *B.* **35**, 2391, 2393). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Wasser). F: 136°. Sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Äther, Ligroin, kaltem Alkohol und kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit 20°/₀iger Salzsäure 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin. — Hydrochlorid. F: 95°. Zerfließlich. Zersetzt sich leicht in die Komponenten.

Amid $C_8H_{10}O_2N_2 = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Malonsäurediamid mit Acetylacetonamin (Bd. I, S. 785) auf 160—165° (Knoevenagel, Cremer, *B.* **35**, 2391, 2395). Aus α'-Oxy-β'-cyan-α.γ-lutidin beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von 10°/₀ Anhydridgehalt auf 100° (Moir, *Soc.* **81**, 114). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 224° (K., C.), 227° (korr.) (M.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser in der Wärme, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther (K., C.). Löslich in verd. Kalilauge unter Bildung des Kaliumsalzes (K., C.; vgl. a. M.). — Liefert bei der Einw. von Brom und Natronlauge 5-Amino-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin (M.). Beim Kochen mit ca. 25°/₀iger Salzsäure entsteht 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin (K., C.). — Sulfat. Nadeln. F: 215° (korr.) (M.). Schwer löslich in Wasser.

Acetylamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Amid durch Acetylierung (Moir, *Soc.* **81**, 115). — Nadeln. F: 290° (korr.).

Nitril, α'-Oxy-β'-cyan-α.γ-lutidin $C_8H_8ON_2 = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Acetylaceton, Cyanessigester und Ammoniak (Guareschi, *C.* **1899** I, 289). Beim Erwärmen von Acetylacetonamin (Bd. I, S. 785) mit Cyanacetamid in wäßr. Lösung (Moir, *Soc.* **81**, 104, 105, 113; vgl. Gua., *B.* **26** Ref., 943). Beim Erhitzen von Acetylaceton-mono-methylimid mit Cyanacetamid (M., *Soc.* **81**, 114). Aus 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydropyridin durch Erhitzen auf 320—330° (Gua., Grande, *C.* **1899** II, 440). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 291° (korr.) (M.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (M.). — Liefert bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin, Kohlendioxyd und Ammoniak (M.). — Physiologisches Verhalten: Deriu, *C.* **1901** I, 582. — $AgC_8H_7ON_2$. Krystallinisch (Gua., *B.* **26** Ref., 943).

3-Brom-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril, β-Brom-α'-oxy-β'-cyan-α.γ-lutidin $C_8H_7ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Brom auf α'-Oxy-β'-cyan-α.γ-lutidin (Guareschi, *B.* **26** Ref., 944; vgl. Moir, *Soc.* **81**, 106). — Krystalle. F: 260—262° (G.).

3-Nitro-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5), 5-Nitro-2-oxy-4.6-dimethyl-nicotinsäure, β-Nitro-α'-oxy-α.γ-lutidin-β'-carbonsäure $C_8H_8O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5) (Moir, *Soc.* **81**, 116). — Nadeln. F: 225—227° (korr.). Schwer löslich. — Geht beim Erhitzen auf 260° unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 3-Nitro-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin über. — Die Salze sind orangegelb.

Nitril, β-Nitro-α'-oxy-β'-cyan-α.γ-lutidin $C_8H_7O_3N_3 = NC_5(NO_2)(CH_3)_2(OH)\cdot CN$. *B.* Aus α'-Oxy-β'-cyan-α.γ-lutidin durch Einw. von rauchender Salpetersäure oder von Salpeterschwefelsäure in der Wärme (Moir, *Soc.* **81**, 107). — Tafeln. F: 272° (korr.). — Das farblose Kaliumsalz gibt eine orangegelbe wäßrige Lösung.

4. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{11}O_3N$.

1. *α-Oxy-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-propionsäure, β-[6-Methyl-pyridyl-(2)]-milchsäure* $C_9H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurem 2-Methyl-6-[γ.γ.γ-trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin durch Kochen mit Soda-Lösung (Einhorn, Gilbody, *B.* **26**, 1421). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166°. — $Cu(C_9H_{10}O_3N)_2 + CuO + 1^1/_2H_2O$. Etwas hygroskopische, grüne Blättchen (aus Wasser). — $C_9H_{11}O_3N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Tafeln (aus angesäuertem Wasser). Schmilzt bei ca. 100°, zersetzt sich bei 143° bis 144°. — $2C_9H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 185°.

2. *α-Oxy-α-[6-methyl-pyridyl-(3)]-propionsäure, α-[6-Methyl-pyridyl-(3)]-milchsäure* $C_9H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitril entsteht aus 2-Methyl-5-acetyl-pyridin bei der Einw. von wasserfreier Blausäure; man erhält die freie Säure durch Verseifen mit Salzsäure (Knudsen, *B.* **28**, 1765). — Blättchen (aus Chloroform + Benzol). F: 158—159° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphortribromid auf

130—140° α-Brom-α-[6-methyl-pyridyl-(3)]-propionsäure. — Schmeckt intensiv sauer und zugleich unangenehm bitter. — $Ba(C_9H_{10}O_3N)_2$. Hygroskopische, glasartige Masse. — $C_9H_{11}O_3N + HCl$. Prismen oder Tafeln (aus Methanol + Äther). F: 190—191° (unkorr.). — $C_9H_{11}O_3N + HBr$. Tafeln. F: 219—220°. — $C_9H_{11}O_3N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: ca. 114°.

α-Oxy-α-[6-methyl-pyridyl-(3)]-propionitril, Cyanhydrin des 2-Methyl-5-acetyl-pyridins $C_9H_{10}ON_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* s. S. 222 bei der Säure. — Nadeln (aus Benzol). F: 103—104° (KNUDSEN, *B.* **28**, 1765). Unlöslich in Wasser. Fast unlöslich in verd. Salzsäure. — Zerfällt beim Aufbewahren an der Luft in 2-Methyl-5-acetyl-pyridin und Blausäure.

3. ***6-Oxy-2-methyl-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-2-methyl-5-äthyl-nicotinsäure*** $C_9H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht aus 2-Oxy-4-äthoxy-2-methyl-5-äthyl-5-cyan-piperidon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester (?) durch Kochen mit verd. Salzsäure; man verseift ihn durch siedende verdünnte Alkalilauge (ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 168). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 305° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser.

[Formel: $C_2H_5\cdot$, $\cdot CO_2H$, $HO\cdot$, N, $\cdot CH_3$]

Äthylester $C_{11}H_{15}O_3N = NC_5H(CH_3)(C_2H_5)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 168). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol.

4. ***6-Oxy-2.3.4-trimethyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-4.5.6-trimethyl-nicotinsäure*** $C_9H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_3, $HO_2C\cdot$, $\cdot CH_3$, $HO\cdot$, N, $\cdot CH_3$]

6-Oxy-2.3.4-trimethyl-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril, 6-Oxy-2.3.4-trimethyl-5-cyan-pyridin $C_9H_{10}ON_2 = NC_5(CH_3)_3(OH)\cdot CN$. *B.* Aus Methyl-acetylaceton, Cyanessigester und Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1899** I, 289). — Prismen (aus Alkohol). F: 305—306° (G., *C.* **1899** I, 289). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkpulver im Wasserstoffstrom auf dunkle Rotglut 6-Oxy-2.3.4-trimethyl-pyridin und 2.3.4-Trimethyl-pyridin (Hauptprodukt) (G., *C.* **1900** I, 1161). — Physiologisches Verhalten: DEBIU, *C.* **1901** I, 582.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{13}O_3N$.

1. ***α-Oxy-β-[5-äthyl-pyridyl-(2)]-propionsäure, β-[5-Äthyl-pyridyl-(2)]-milchsäure*** $C_{10}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Äthyl-2-[γ.γ.γ-trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin durch Einw. von heißer Kaliumcarbonat-Lösung (SCHUBERT, *B.* **27**, 88). — Blättchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 66°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. — $Ca(C_{10}H_{12}O_3N)_2 + 4^1/_2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). F: 105°. — $Sr(C_{10}H_{12}O_3N)_2$. Krystalle. F: 143—144°. — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 83—84°.

[Formel: $C_2H_5\cdot$, N, $\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$]

2. ***6-Oxy-2-methyl-5-propyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-2-methyl-5-propyl-nicotinsäure*** $C_{10}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht aus 2-Oxy-4-äthoxy-2-methyl-5-propyl-5-cyan-piperidon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester (?) durch Kochen mit verd. Salzsäure; man verseift ihn durch siedende verdünnte Kalilauge (ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 166). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 300° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

[Formel: $C_2H_5\cdot CH_2\cdot$, $\cdot CO_2H$, $HO\cdot$, N, $\cdot CH_3$]

Äthylester $C_{12}H_{17}O_3N = NC_5H(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 166). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol.

3. ***2¹-Oxy-2.4.5.6-tetramethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 4.5.6-Trimethyl-2-oxymethyl-nicotinsäure*** $C_{10}H_{13}O_3N$, Formel I. *B.* Aus dem Lacton der Formel II (Syst. No. 4278) durch Kochen mit Barytwasser (WOLFF, *A.* **322**, 367). — Prismen. F: 169° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, beim Kochen mit verd. Salzsäure, langsamer beim Kochen mit Wasser, das Lacton zurück. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 4.5.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3). — $AgC_{10}H_{12}O_3N$. Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. — Bariumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

[Formel I: CH_3, $CH_3\cdot$, $\cdot CO_2H$, $CH_3\cdot$, N, $\cdot CH_2\cdot OH$; Formel II: CH_3, $CH_3\cdot$, —CO, $CH_3\cdot$, N, —CH_2, O]

Anhydrid des 2^1-Oxy-2.4.5.6-tetramethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylats, Anhydrid des 4.5.6-Trimethyl-2-oxymethyl-nicotinsäure-hydroxymethylats, 2^1-Oxy-2.4.5.6-tetramethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-methylbetain $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5(CH_3)_3(CH_2\cdot OH)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. Zur Konstitution vgl. DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84** [1911], 434. — *B.* Aus dem Jodmethylat des Lactons der Formel II auf S. 223 (Syst. No. 4278) durch Behandeln mit Silberoxyd, Natronlauge oder Kaliumcarbonat bei Zimmertemperatur (WOLFF, *A.* **322**, 369). — Tafeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: 259° (Zers.) (W.). Verwittert an der Luft (W.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform (W.). Reagiert in wäßr. Lösung neutral (W.). — Reduziert Silber-Lösung nicht (W.). Reagiert nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin (W.). Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure oder beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° das Jodmethylat des Lactons der Formel II auf S. 223 zurück (W.).

6. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{19}O_3N$.

1. ***6-Oxy-2-methyl-4-n-hexyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-6-methyl-4-n-hexyl-nicotinsäure*** $C_{13}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

6-Oxy-2-methyl-4-n-hexyl-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril, 6-Oxy-2-methyl-4-n-hexyl-5-cyan-pyridin $C_{13}H_{18}ON_2 = NC_5H(CH_3)(C_6H_{13})(OH)\cdot CN$. *B.* Neben 6-Oxy-4-methyl-2-n-hexyl-5-cyan-pyridin bei der Kondensation von Decandion-(2.4) mit Cyanessigsäureäthylester und Ammoniak (ISSOGLIO, *C.* **1905** II, 336; vgl. GUARESCHI, *C.* **1899** I, 290). — Blättchen. F: 108° (I.). Löslich in 18 Tln. 60%igem Alkohol bei 50° (I.). Löslich in Äther, Benzol und Aceton, unlöslich in siedendem Wasser (I.). Löslich in Alkalilauge (I.).

2. ***6-Oxy-4-methyl-2-n-hexyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-4-methyl-6-n-hexyl-nicotinsäure*** $C_{13}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

6-Oxy-4-methyl-2-n-hexyl-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril, 6-Oxy-4-methyl-2-n-hexyl-5-cyan-pyridin $C_{13}H_{18}ON_2 = NC_5H(CH_3)(C_6H_{13})(OH)\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 193—194° (ISSOGLIO, *C.* **1905** II, 337). Löslich in 144 Tln. 60%igem Alkohol bei 50°. Löslich in Äther, Aceton und warmem Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser. Löslich in Alkalilauge.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{11}O_3N$.

1. ***6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-cinchoninsäure*** $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(4), 1.2.3.4-Tetrahydro-chininsäure $C_{11}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Durch Reduktion von Chininsäure (S. 234) mit Zinn und konz. Salzsäure (SKRAUP, *M.* **10**, 701). — Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf das Hydrochlorid erhält man 3.Bz.Bz.-Tribrom-6-methoxy-chinolin (Bd. XXI, S. 90). — $C_{11}H_{13}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Salzsäure). F: 205—206° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid eine blaue, allmählich in Rot übergehende Färbung.

N-Acetylderivat $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 1.2.3.4-Tetrahydro-chininsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (SKRAUP, *M.* **10**, 703). — Krystalle (aus Wasser). F: 240—241° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2. ***8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5)*** $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) (S. 236) mit Zinn und Salzsäure (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **8**, 316). — Krystalle (aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure). Monoklin prismatisch (HOCKAUF; vgl. *Groth, Ch. Kr.*

5, 787). F: 265° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. — Gibt mit Ferrosulfat und Ferrichlorid rote Färbungen. — $C_{10}H_{11}O_3N + HCl + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{11}O_3N + H_2SO_4 + 3H_2O$. Kugelige Aggregate. Schwer löslich in Wasser. — Acetat $C_{10}H_{11}O_3N + C_2H_4O_2$. Niederschlag.

1-Äthyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{12}H_{15}O_3N =$ $HO_2C\cdot(HO)C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ N(C_2H_5)\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) und Äthyljodid in Alkohol bei 100° (Lippmann, Fleissner, *M.* 8, 320). — Hellgelbe Prismen (aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure). Rhombisch(?) (Hockauf; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 793). F: 220° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote, mit Bromwasser eine kirschrote Färbung. — Hydrojodid. Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser.

1-Nitroso-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{10}H_{10}O_4N_2 =$ $HO_2C\cdot(HO)C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ N(NO)\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) und Natriumnitrit in sehr verd. Salzsäure (Lippmann, Fleissner, *M.* 8, 320). — Krystallinisch. F: 195° (Zers.).

3. *8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(7)* $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) (S. 236) mit Zinn und Salzsäure (Schmitt, Engelmann, *B.* 20, 1219). — Prismen. Sehr schwer löslich. — $C_{10}H_{11}O_3N + HCl$. Prismen (aus Wasser).

[Formel: Benzolring mit $HO_2C\cdot$, HO, ankondensiert CH_2—CH_2—CH_2—NH]

Mit dieser Säure identisch ist jedenfalls die 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure, die aus 8-Oxy-chinolin durch Behandlung mit äthylxanthogensaurem Kalium, Kochen des Bariumsalzes der entstandenen Dithiocarbonsäure mit Quecksilberchlorid und Reduktion der erhaltenen 8-Oxy-chinolin-carbonsäure (S. 236) mit Zinn und Salzsäure gewonnen wurde (Lippmann, Fleissner, *M.* 9, 297, 304). — Krystallpulver. F: 222° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Die wäßr. Lösung wird allmählich violett. Gibt mit Ferrosulfat eine rote Färbung. — $C_{10}H_{11}O_3N + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

1-Methyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(7) $C_{11}H_{13}O_3N =$ $HO_2C\cdot(HO)C_6H_2<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ N(CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(7) mit Methyljodid und Methylalkohol im Rohr auf 120° (Schmitt, Engelmann, *B.* 20, 1219). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser oder Alkohol). F: 211° (Sch., E.), 216° (unkorr.) (Królikowski, Nencki, *M.* 9, 212). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (Sch., E.; K., N.), sehr schwer in Äther (K., N.). — Geht im Organismus des Menschen und des Hundes zu einem geringen Teil in eine Verbindung $C_{11}H_{11}O_4N$ (s. u.) über (K., N.). — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung (K., N.). — Hydrojodid. Krystalle (aus Methanol) (Sch., E.).

Verbindung $C_{11}H_{11}O_4N$ [vielleicht 1-Methyl-4.8-dioxy-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(7), s. nebenstehende Formel. *B.* Findet sich in geringer Menge im Harn von Menschen und Hunden nach Verabreichung von 1-Methyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(7) (Królikowski, Nencki, *M.* 9, 214, 215). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 254—255° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue, über Violett in Braunrot übergehende Färbung.

[Formel: Benzolring mit $HO_2C\cdot$, HO, ankondensiert CH(OH)—CH=CH—N(CH_3) (?)]

2. 4-Oxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin-carbonsäure-(4)

$C_{14}H_{19}O_3N =$ $\begin{smallmatrix}H_2C\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\\ C_6H_5\cdot HC-NH-C(CH_3)_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Nitril (S. 226) beim Kochen mit konz. Salzsäure (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 91121; *Frdl.* 4, 1219). — Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 250—270°. Leicht löslich in Alkalilaugen und in verd. Mineralsäuren, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

Methylester $C_{15}H_{21}O_3N =$ $\begin{smallmatrix}H_2C\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\\ C_6H_5\cdot HC-NH-C(CH_3)_2\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung der Säure (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 90245; *Frdl.* 4, 1222). — Krystallmasse. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisches Krystallpulver.

4-Benzoyloxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{22}H_{25}O_4N$ = $\begin{array}{c} H_2C\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\text{———}NH\text{———}C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der vorangehenden Verbindung und Benzoylchlorid bei 140° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 90245; *Frdl.* **4**, 1223). — Prismen (aus Ligroin). F: 110—111°.

4-Oxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin-carbonsäure-(4)-nitril, „Benzal-diacetonamin-cyanhydrin" $C_{14}H_{18}ON_2$ = $\begin{array}{c} H_2C\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\text{——}NH\text{——}C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Aus Benzaldiacetonamin (Bd. XXI, S. 299) durch Umsetzung mit Kaliumcyanid und Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 91122; *Frdl.* **4**, 1217). — Krystallpulver (aus Äther). F: 123—124°. Unlöslich in Wasser und in Alkalien, leicht löslich in Säuren.

4-Benzoyloxy-1.2.2-trimethyl-6-phenyl-piperidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{23}H_{27}O_4N$ = $\begin{array}{c} H_2C\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot HC\text{———}N(CH_3)\text{———}C(CH_3)_2 \end{array}$. F: 130—131° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 90245; *Frdl.* **4**, 1224).

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_9H_7O_3N$.

1. *3-Oxy-indol-carbonsäure-(2)* bezw. *3-Oxo-indolin-carbonsäure-(2)* $C_9H_7O_3N$, Formel I bezw. II, ***Indoxyl-carbonsäure-(2)***, ***Indoxylsäure*** (Indogensäure).

I. $C_6H_4<^{C\cdot OH}_{NH}>C\cdot CO_2H$ II. $C_6H_4<^{CO}_{NH}>CH\cdot CO_2H$

B. Beim Erhitzen von phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium mit der 2-fachen Gewichtsmenge Natriumhydroxyd auf 235° bis 265° unter Luftausschluß und nachfolgenden Ansäuern der Schmelze mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung (BASF, D. R. P. 85071; *Frdl.* **4**, 1032). Aus N-[2-Cyan-phenyl]-glycin durch Erhitzen mit Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 206903; *C.* **1909** I, 807; *Frdl.* **9**, 516). Aus Indoxylsäure-äthylester beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser auf ca. 180° und nachfolgenden Ansäuern mit Schwefelsäure unter Kühlung (BAEYER, *B.* **14**, 1743; FORRER, *B.* **17**, 976). Über Bildungsweisen von Indoxylsäure-methylester und Indoxylsäure-äthylester s. S. 227 und 228. — Fast farblose Krystallmasse. F: 122—123° (Zers.); schwer löslich in Wasser (BAEYER). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Indoxyl (BAEYER). Ist in trocknem Zustand ziemlich beständig und färbt sich nur allmählich blau (BAEYER). Geht bei längerem Aufbewahren in Indirubin (Syst. No. 3599), Indigo (Syst. No. 3599), Isatin, Phenylglycin-o-carbonsäure(?) und andere Produkte über (PERKIN, *Soc.* **95**, 850). Gibt bei Behandlung mit Oxydationsmitteln je nach den Versuchsbedingungen Isatin (BASF, D. R. P. 107719; *C.* **1900** I, 1113; *Frdl.* **5**, 397) oder Indigo (BAEYER). Liefert beim Erhitzen mit Wasser Indoxyl (BAEYER; FORRER; VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1856; D. R. P. 131400; *C.* **1902** I, 1343; *Frdl.* **6**, 553). Überführung von Indoxylsäure in Halogenderivate des Indoxyls: BASF, D. R. P. 131401; *C.* **1902** I, 1344; *Frdl.* **6**, 590. Indoxylsäure gibt mit Nitrosobenzol in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumdicarbonat bei 10° Isatin-α-anil neben geringen Mengen Indigo und [Indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo-monoanil $C_6H_4<^{NH}_{CO}>C:C<^{C(:N\cdot C_6H_5)}_{C_6H_4}>NH$ (Syst. No. 3599); diese beiden Verbindungen entstehen als Hauptprodukte beim Arbeiten in 10%iger Natronlauge (PUMMERER, GOETTLER, *B.* **42**, 4273). Indoxylsäure liefert mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid beim Schütteln in wäßriger neutraler oder schwach alkalischer Lösung oder beim Erwärmen auf höchstens 30—40° O-Acetyl-indoxylsäure und in geringerer Menge N-Acetyl-indoxyl (V., DR., *B.* **34**, 1856; D. R. P. 131400; *C.* **1902** I, 1343; *Frdl.* **6**, 551); bei 1—2-stdg. Kochen von Indoxylsäure mit Acetylchlorid oder mit Acetanhydrid + Natriumacetat erhält man ausschließlich O.N-Diacetyl-indoxyl (V., DR., *B.* **34**, 1856; D. R. P. 133146; *C.* **1902** II, 491; *Frdl.* **6**, 554). Bei der Umsetzung mit salzsaurem N.N-Dimethyl-4-nitroso-anilin in Natriumdicarbonat-Lösung bei 15° entsteht ein gelbbraunes, schnell violett werdendes Produkt vom Schmelzpunkt ca. 105°, das beim Erwärmen mit 80%igem Aceton Isatin-α-[4-dimethylamino-anil] und beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad Isatin neben wenig Indigo und geringen Mengen eines violetten Farbstoffs liefert; dieser entsteht als Hauptprodukt beim Behandeln von Indoxylsäure mit N.N-Dimethyl-4-nitroso-anilin in 10%iger Natronlauge (P., G.). Indoxylsäure

liefert beim Erwärmen mit Nitrosoantipyrin in Alkohol auf dem Wasserbad die Verbindung $C_6H_4<{CO \atop NH}>C:N\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3$ (Syst. No. 3774) (BECHHOLD, *B.* **36**, 4132).

3 - Äthoxy - indol - carbonsäure - (2), Äthylätherindoxylsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4<{C(O\cdot C_2H_5) \atop NH}>C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Äthoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester (S. 228) mit alkoh. Baryt-Lösung (BAEYER, *B.* **14**, 1743). — Blättchen (aus Alkohol). F: 160° (Zers.) (B., *B.* **14**, 1743). — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt entsteht Indoxyläthyläther (B., *B.* **14**, 1745). Beim Erwärmen mit Ferrichlorid und Salzsäure erhält man Indigo; in alkal. Lösung tritt keine Oxydation zu Indigo ein (B., *B.* **14**, 1743). Gibt bei Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure Isatin-α-oxim (B., *B.* **14**, 1743; **15**, 782; **16**, 2191).

3 - Acetoxy - indol - carbonsäure - (2), O - Acetyl - indoxylsäure $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4<{C(O\cdot CO\cdot CH_3) \atop NH}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus Indoxylsäure und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid beim Schütteln in wäßriger neutraler oder schwach alkalischer Lösung oder beim Erwärmen auf höchstens 30—40° (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1856; D. R. P. 131400; *C.* **1902** I, 1343; *Frdl.* **6**, 551). — Farblose Krystalle; färbt sich beim Umkrystallisieren aus Wasser bläulich. Wird bei ca. 160° grünlich; F: 175° (Zers.) (V., DR., *B.* **34**, 1856; D. R. P. 131400). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Chloroform (V., DR., D. R. P. 131400). — Die Lösung in überschüssigem Alkalicarbonat bleibt bei Luftabschluß farblos; bei Luftzutritt färbt sie sich grün und scheidet bald Indigo ab (V., DR., D. R. P. 131400). Das Silbersalz liefert bei der Umsetzung mit Äthyljodid O-Acetyl-indoxylsäureäthylester (V., Priv.-Mitt.). O-Acetyl-indoxylsäure gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat O.N-Diacetyl-indoxyl (V., DR., *B.* **34**, 1856; D. R. P. 133146; *C.* **1902** II, 491; *Frdl.* **6**, 554). — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine dunkelrote Färbung (V., DR., *B.* **34**, 1856; D. R. P. 131400). — Natriumsalz. Farblose, krystallwasserhaltige Blättchen (aus essigsaurer Natriumacetat-Lösung). Färbt sich beim Trocknen graublau (V., DR., D. R. P. 131400). — Kaliumsalz. Krystalle mit 1 H_2O (aus konz. Kaliumacetat-Lösung) (V., DR., D. R. P. 131400).

3-Propionyloxy-indol-carbonsäure-(2), O-Propionyl-indoxylsäure $C_{12}H_{11}O_4N = C_6H_4<{C(O\cdot CO\cdot C_2H_5) \atop NH}>C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von Indoxylsäure mit Propionsäureanhydrid in schwach alkalischer Lösung (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1856; D. R. P. 131400; *C.* **1902** I, 1343; *Frdl.* **6**, 551). — F: 163° (Zers.).

3 - Benzoyloxy - indol - carbonsäure - (2), O - Benzoyl - indoxylsäure $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4<{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5) \atop NH}>C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von Indoxylsäure mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1856; D. R. P. 131400; *C.* **1902** I, 1343; *Frdl.* **6**, 551). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 196° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol. — Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung.

Indoxylsäure-methylester $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4<{C(OH) \atop NH}>C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von [Phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylester mit Natriummethylat-Lösung in Benzol oder Äther (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *A.* **301**, 351). Neben „Diindoxylsäureanhydrid" $C_6H_4<{CO—CH—CO—N \atop N—CO—HC—CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 3632) beim Destillieren von Anilinomalonsäure-dimethylester unter 37 mm Druck (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 524). — Prismen (aus Alkohol). F: 155—157° (V., v. SCH.), 155° (C., R.). Löslich in Chloroform, Benzol, Ammoniak, Natronlauge und Soda-Lösung (V., v. SCH.). — Färbt sich allmählich graugrün (V., v. SCH.). Geht beim Erhitzen auf 240—260° in „Diindoxylsäureanhydrid" über (C., R.). — Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid erst eine grüne Färbung, dann einen gelben Niederschlag (V., v. SCH.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht eine dunkelblaue Färbung (V., v. SCH.).

3-Acetoxy-indol-carbonsäure-(2)-methylester, O-Acetyl-indoxylsäure-methylester $C_{12}H_{11}O_4N = C_6H_4<{C(O\cdot CO\cdot CH_3) \atop NH}>C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Indoxylsäure-methylester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder beim Schütteln der alkal. Lösung mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1854; D. R. P. 131400; *C.* **1902** I, 1343; *Frdl.* **6**, 551). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°.

3-Benzoyloxy-indol-carbonsäure-(2)-methylester, O-Benzoyl-indoxylsäure-methylester $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}{NH}>C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Indoxylsäure-methylester und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1854; D. R. P. 131400; *C.* **1902** I, 1343; *Frdl.* **6**, 551). — Nadeln (aus Methanol). F: 160°.

Indoxylsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4<\frac{C(OH)}{NH}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylpropiolsäure-äthylester beim Behandeln mit Schwefelammonium-Lösung (BAEYER, *B.* **14**, 1742; BASF, D. R. P. 17656; *Frdl.* **1**, 134). Beim Erhitzen von Anilinomalonsäure-diäthylester auf 260—265° (BLANK, *B.* **31**, 1816; CASSELLA & Co., D. R. P. 109416; *C.* **1900** II, 406; *Frdl.* **5**, 405). Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, *B.* **35**, 1694; vgl. a. V., v. SCHILLING, *A.* **301**, 350; Höchster Farbw., D. R. P. 105495; *C.* **1900** I, 272; *Frdl.* **5**, 400), beim Kochen mit Natriumamid und Benzol oder beim Erhitzen mit den Natriumverbindungen des Formanilids, Acetanilids oder Phenylurethans und Xylol auf 120—130° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 158089; *C.* **1905** I, 573; *Frdl.* **8**, 421). Beim Erwärmen von N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung (V., WEISSBRENNER, *B.* **33**, 556). Aus (nicht näher beschriebenem) N-Nitroso-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester beim Behandeln mit 20%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur oder besser beim Erwärmen mit Natriumsulfid-Lösung, alkal. Zinnchlorür-Lösung oder mit Ferrosulfat + Natronlauge auf dem Wasserbad (Ch. F. v. H., D. R. P. 138845; *C.* **1903** I, 547; *Frdl.* **7**, 263). Durch Reduktion von Isatogensäure-äthylester (S. 309) mit Zink und Salzsäure (BASF, D. R. P. 17656; *Frdl.* **1**, 134) oder mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung (BAEYER, *B.* **15**, 780; vgl. BAE., *B.* **14**, 1742). — Prismen (aus wäßr. Aceton). F: 116° (V., v. SCH.), 116—117° (BL.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Essigester und Benzol, sehr schwer in Petroläther und Wasser; löslich in Ammoniak, Natronlauge und Soda-Lösung (V., v. SCH.). — Färbt sich allmählich graugrün (V., v. SCH.). Liefert bei schnellem Erhitzen geringe Mengen Indigo (BAE., *B.* **14**, 1743). Gibt beim Versetzen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure zunächst Indoxanthinsäure-äthylester (S. 372) und dann N-Äthoxalyl-anthranilsäure (BAE., *B.* **15**, 777, 778). Liefert beim Erwärmen mit Ferrichlorid + Ferrihydroxyd in Aceton auf 60° Indoxanthinsäure-äthylester (BAE., *B.* **15**, 776). Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit in Eisessig eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_6N_4$(?) [gelbliches Krystallpulver; F: 173° (Zers.); sehr schwer löslich] neben geringeren Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 120° und einer Verbindung vom Schmelzpunkt 143° (Zers.) (BAE., *B.* **15**, 782). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht eine dunkelblaue Färbung unter Bildung von Indigo-disulfonsäure-(5.5') (BAE., *B.* **14**, 1743; V., v. SCH.).

3-Äthoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester, Äthylätherindoxylsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_4<\frac{C(O\cdot C_2H_5)}{NH}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf ein Alkalisalz des Indoxylsäure-äthylesters (BAEYER, *B.* **14**, 1742). — Krystalle. F: 98° (B., *B.* **14**, 1743). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit + Eisessig eine in Äther schwer lösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 121°, die durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure zu Indoxylsäure-äthylester und Indoxanthinsäure-äthylester reduziert wird (B., *B.* **15**, 781).

3-Acetoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester, O-Acetyl-indoxylsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Indoxylsäure-äthylester mit Acetanhydrid (BAEYER, *B.* **14**, 1742; VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1854; D. R. P. 131400; *C.* **1902** I, 1343; *Frdl.* **6**, 551). Aus dem Silbersalz der O-Acetyl-indoxylsäure und Äthyljodid (VORLÄNDER, Priv.-Mitt.). — Nadeln. F: 138° (B.), 136° (V., DR.).

3-Benzoyloxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester, O-Benzoyl-indoxylsäure-äthylester $C_{18}H_{15}O_4N = C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}{NH}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Indoxylsäure-äthylester mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1854; D. R. P. 131400; *C.* **1902** I, 1343; *Frdl.* **6**, 551). — F: 163°.

Carbanilsäureester des Indoxylsäure-äthylesters $C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)}{NH}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Indoxylsäure-äthylester mit Phenylisocyanat (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1855). — Nadeln (aus Eisessig). F: 187° bis 189°. — Beim Kochen mit Alkohol entsteht Indoxylsäure-äthylester.

Indoxylsäure-anilid $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<\frac{C(OH)}{NH}>C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [Phenylglycin-o-carbonsäure]-eso-methylester-exo-anilid oder [Phenylglycin-

o-carbonsäure]-eso-äthylester-exo-anilid mit alkoholfreiem Natriumäthylat und Benzol (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, *B.* **33**, 555). Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-eso-äthylester-exo-anilid oder (nicht näher beschriebenem) [Phenylglycin-o-carbonsäure]-dianilid beim Erhitzen mit der Natriumverbindung des Acetanilids und Xylol auf 120—125° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 158089; *C.* **1905** I, 573; *Frdl.* **8**, 422). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). Färbt sich bei langsamem Erhitzen gegen 200° graugrün und oberhalb 210° dunkelbraun; bei raschem Erhitzen tritt Zersetzung unter Bildung von Indigo ein (V., W.).

1-Methyl-3-oxy-indol-carbonsäure-(2)-methylester, N-Methyl-indoxylsäure-methylester $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{N(CH_3)}{>}C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in 2 Formen beim Schütteln von N-Methyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylester mit überschüssiger verdünnter Kalilauge (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **35**, 1700). — a) Höherschmelzende Form. Krystalle (aus Methanol). F: 144—146°. Schwerer löslich in kaltem Methanol als die niedrigerschmelzende Form. — b) Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus Methanol). F: ca. 88°. Leicht löslich in kaltem Methanol. — Beide Formen sind leicht löslich in Alkalilauge, schwerer in Soda-Lösung und verd. Salzsäure. — Beide Formen geben beim Erwärmen mit absoluter oder rauchender Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine zunächst schmutzig grüne, dann blaue Lösung.

1-Acetyl-3-oxy-indol-carbonsäure-(2)-methylester, N-Acetyl-indoxylsäure-methylester $C_{12}H_{11}O_4N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{N(CO\cdot CH_3)}{>}C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylester durch Behandeln mit Natriummethylat-Lösung bei Zimmertemperatur (LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; *C.* **1902** I, 82; *Frdl.* **6**, 556). — F: 117°.

1-Acetyl-3-acetoxy-indol-carbonsäure-(2)-methylester, O.N-Diacetyl-indoxylsäure-methylester $C_{14}H_{13}O_5N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{N(CO\cdot CH_3)}{>}C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Indoxylsäure-methylester mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1855; D. R. P. 131400; *C.* **1902** I, 1343; *Frdl.* **6**, 551). — Blättchen (aus Methanol). F: 84°.

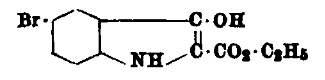
1-Acetyl-3-oxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester, N-Acetyl-indoxylsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{N(CO\cdot CH_3)}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester bei Zimmertemperatur (VORLÄNDER, *B.* **35**, 1692; LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; *C.* **1902** I, 82; *Frdl.* **6**, 556). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115° (L. & Co.), 114—115° (V.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Äther, Petroläther und Wasser (V.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung (V.; L. & Co.).

1-Acetyl-3-acetoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester, O.N-Diacetyl-indoxylsäure-äthylester $C_{15}H_{15}O_5N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{N(CO\cdot CH_3)}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Indoxylsäure-äthylester mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1855; D. R. P. 131400; *C.* **1902** I, 1343; *Frdl.* **6**, 551). — Nadeln. F: 82°.

1-Benzoyl-3-oxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester, N-Benzoyl-indoxylsäure-äthylester $C_{18}H_{15}O_4N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{N(CO\cdot C_6H_5)}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester bei Zimmertemperatur (VORLÄNDER, *B.* **35**, 1692; LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; *C.* **1902** I, 82; *Frdl.* **6**, 556). — Gelbe Krystalle. F: 87—88° (L. & Co.), 84—86° (V.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther und Wasser (V.). — Natriumsalz. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser (L. & Co.).

Indoxylsäure-N-essigsäure $C_{11}H_9O_5N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{N(CH_2\cdot CO_2H)}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt das Trinatriumsalz der Anthranilsäure-N.N-diessigsäure mit Kaliumhydroxyd auf 200° (BASF, D. R. P. 128955; *C.* **1902** I, 690; *Frdl.* **6**, 559; vgl. dazu JACKSON, KENNER, *Soc.* **1928**, 580). — F: 150° (Zers.); schwer löslich in Wasser (BASF). — Wird an der Luft blau (BASF). Beim Kochen der wäßr. Lösung entsteht Indoxyl-N-essigsäure (BASF).

5-Brom-indoxylsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von [N-Nitroso-4-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)]-diäthylester mit Natriumsulfid-



Lösung auf dem Wasserbad (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 138845; *C.* **1903** I, 547; *Frdl.* 7, 264). Aus [4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)]-diäthylester beim Erhitzen mit Acetanilid-natrium und Xylol auf 120—125° (Ch. F. v. H., D. R. P. 158089; *C.* **1905** I, 573; *Frdl.* 8, 422). — Grünliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 152—154°.

2. ***3-Oxy-indol-carbonsäure-(5), Indoxyl-carbonsäure-(5)*** $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

1-Acetyl-3-acetoxy-indol-carbonsäure-(5), O.N-Diacetyl-indoxyl-carbonsäure-(5) $C_{13}H_{11}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_3<\substack{C(O\cdot CO\cdot CH_3)\\N(CO\cdot CH_3)}>CH$. *B.* Beim Kochen von N-Acetyl-[phenylglycin-dicarbonsäure-(2.4)] mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 113240; *C.* **1900** II, 615; *Frdl.* 5, 940). — Krystalle (aus Eisessig). F: 250° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leichter in heißem Eisessig. — Gibt beim Erwärmen mit Soda-Lösung eine intensiv blaue Lösung.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_9O_3N$.

1. ***3-Oxy-5-methyl-indol-carbonsäure-(2), 5-Methyl-indoxyl-carbonsäure-(2), 5-Methyl-indoxylsäure*** $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_3<\substack{C(OH)\\NH}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidinomalonsäure-diäthylester auf ca. 250° (BLANK, *B.* **31**, 1816; CASSELLA & Co., D. R. P. 109416; *C.* **1900** II, 406; *Frdl.* 5, 405). — Krystalle. F: 156° (C. & Co.), 155—156° (BL.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser; löslich in Alkalilauge (BL.). — Beim Kochen mit Alkalilauge und nachfolgenden Durchleiten von Luft durch die Lösung entsteht 5.5'-Dimethyl-indigo (BL.).

2. ***3-Oxy-7-methyl-indol-carbonsäure-(2), 7-Methyl-indoxyl-carbonsäure-(2), 7-Methyl-indoxylsäure*** $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_3<\substack{C(OH)\\NH}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidinomalonsäure-diäthylester auf 250° (CASSELLA & Co., D. R. P. 109416; *C.* **1900** II, 406; *Frdl.* 5, 405). — Nadeln. F: 140°.

3. Oxy-carbonsäure $C_{13}H_{15}O_3N = \begin{matrix}(HO_2C)(CH_3)C\cdot C\cdot C_2H_5\\(HO)(C_6H_5)C\cdot N\end{matrix}$.

Verbindung $C_{13}H_{14}ON_2 = \begin{matrix}(NC)(CH_3)C\cdot C\cdot C_2H_5\\(HO)(C_6H_5)C\cdot N\end{matrix}$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem Benzoyldipropionitril, Bd. III, S. 688, zu.

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_7O_3N$.

1. ***4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2), 4-Oxy-chinaldinsäure*** bezw. ***4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(2), Chinolon-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bezw. II, ***Kynurensäure.*** Zur Konstitution vgl. HOMER, *J. biol. Chem.* **17** [1914], 509; SPÄTH, *M.* **42** [1921], 91; BESTHORN, *B.* **54** [1921], 1330. — *V.* Kynurensäure findet sich in geringer Menge und als nicht völlig regelmäßiger Bestandteil im Hundeharn (v. LIEBIG, *A.* **86**, 125; **108**, 354; ECKHARD, *A.* **97**, 358; ZABELIN, *A. Spl.* **2**, 335; SEEGEN, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **49** [1864], 183; KRETSCHY, *M.* **2**, 58; SCHMIEDEBERG, SCHULTZEN, *A.* **164**, 156; SOLOMIN, *H.* **23**, 497; ABDERHALDEN, LONDON, PINCUSSOHN, *H.* **62**, 139). SWAIN (*C.* **1905** I, 827) fand Kynurensäure auch im Harn des Steppenhundes („Coyote") (vgl. dagegen HUNTER, GIVENS, *J. biol. Chem.* **8**, 449). Der Kynurensäure-Gehalt des Hundeharns wird durch Fleischfütterung (A. SCHMIDT, Dissert. [Königsberg 1884], S. 10; A. JOSEPHSOHN, Dissert. [Königsberg 1898], S. 14; MENDEL, JACKSON, *Am. J. Physiol.* **2** [1899], 5; vgl. a. VOIT, RIEDERER, *Z. B.* **1**, 315; GLAESSNER,

Langstein, *B. Ph. P.* **1**, 34) und durch Verabreichung von Tryptophan stark erhöht (Ellinger, *B.* **37**, 1807; *H.* **43**, 325); nach Verabreichung von Tryptophan findet sich Kynurensäure auch im Kaninchenharn (E., *H.* **43**, 330). Nach Verfütterung von Leim findet sich im Hundeharn keine Kynurensäure (F. Rosenhain, Dissert. [Königsberg 1886], S. 8; Mendel, Jackson, *Am. J. Physiol.* **2** [1899], 21). Einfluß von Darmdesinfektionsmitteln auf die Kynurensäure-Ausscheidung des Hundes: Baumann, *H.* **10**, 131; Rosenhain, Dissert., S. 16; M. Haagen, Dissert. [Königsberg 1887], S. 13; Mendel, Jackson, *Am. J. Physiol.* **5** [1901], 429. Über den Einfluß von Giftstoffen auf die Kynurensäure-Ausscheidung des Hundes vgl. Gies, *Am. J. Physiol.* **5** [1901], 191; Mendel, Schneider, *Am. J. Physiol.* **5** [1901], 435. — *B.* Beim Kochen von 2-Äthoxalylamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Camps, *B.* **34**, 2712; *H.* **33**, 404). In geringer Menge bei der Oxydation von schwefelsaurem Galipin (Bd. XXI, S. 207) mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (Troeger, Müller, *C.* **1909** II, 1570; *Ar.* **248**, 16; vgl. T., Bönicke, *Ar.* **258** [1920], 254; Späth, Brunner, *B.* **57** [1924], 1243). Biochemische Bildung aus Tryptophan s. S. 230 unter Vorkommen. — Isolierung von Kynurensäure aus Hundeharn: Schmiedeberg, Schultzen, *A.* **164**, 156; Hofmeister, *H.* **5**, 67.

Nadeln (aus verd. Essigsäure). Enthält nach Schmiedeberg, Schultzen (*A.* **164**, 157) 2 Mol, nach Kretschy (*M.* **2**, 60) 1 Mol Krystallwasser. Wird bei 140—145° wasserfrei (K.). Rhombisch (v. Lang, *M.* **2**, 60). F: 290° (Zers.) (Camps, *B.* **34**, 2712; *H.* **33**, 404), 288—289° (unkorr.; Zers.) (Homer, *J. biol. Chem.* **17** [1914], 512), 287—288° (Zers.; Bad auf 260° vorgeheizt) (Späth, *M.* **42** [1921], 92). 1000 Tle. siedendes Wasser lösen ca. 0,9 Tle. (K.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (C.). Leicht löslich in Natronlauge, Soda-Lösung und Ammoniak (C.). — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in 4-Oxy-chinolin (Kynurin, Bd. XXI, S. 83) über (Schmiedeberg, Schultzen, *A.* **164**, 58; K., *M.* **2**, 68; C.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung [2-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure und Oxalsäure (K., *M.* **4**, 156; **5**, 16). Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoff-Strom Chinolin (K., *B.* **12**, 1674; *M.* **2**, 79). Kynurensäure liefert bei Behandlung mit Kaliumchlorat und heißer Salzsäure eine Verbindung $C_9H_3O_2NCl_4$ (s. u.) und andere Produkte (Jaffé, *H.* **7**, 399). Einw. von Phosphorpentachlorid auf Kynurensäure: K., *M.* **2**, 77. Beim Erwärmen von Kynurensäure mit Bromwasser erhält man eine gelbe, krystallinische Verbindung $C_9H_3ONBr_4$ (?), die beim Kochen mit Alkohol in x.x.x-Tribrom-4-oxy-chinolin übergeht (Brieger, *H.* **4**, 90). — Kynurensäure wird durch Fäulnisbakterien nicht verändert (F. Rosenhain, Dissert. [Königsberg 1886], S. 24; Capaldi, *H.* **23**, 91). Verhalten im Organismus: Hauser, *Ar. Pth.* **36**, 4; Solomin, *H.* **23**, 502. — Beim Eindampfen von Kynurensäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Befeuchten des Rückstandes mit Ammoniak tritt nach kurzer Zeit eine smaragdgrüne Färbung auf (J., *H.* **7**, 399). Kynurensäure gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 140° geringe Mengen roter bis violetter Farbstoffe (Kretschy, *M.* **2**, 76). Bestimmung im Hundeharn durch Überführung in das Bariumsalz: Capaldi, *H.* **23**, 97.

$NH_4C_{10}H_6O_3N$. Sehr leicht löslich in Wasser (Kretschy, *M.* **2**, 65). — $KC_{10}H_6O_3N + 2H_2O$. Nadeln (K., *M.* **2**, 66). Verwittert rasch an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_{10}H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Gelblichgrüne, mikroskopische Nadeln (K., *M.* **2**, 64). Sehr schwer löslich in Wasser. — $AgC_{10}H_6O_3N + H_2O$. Niederschlag (K., *M.* **2**, 65). Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_{10}H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (K., *M.* **2**, 63). Löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2 + 3H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln (Schmiedeberg, Schultzen, *A.* **164**, 156; Hofmeister, *H.* **5**, 68). Wird erst bei 150—160° wasserfrei (Sch., Sch.). — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2 + 4^1/_2H_2O$ (lufttrocken). Schuppen und Nadeln (K., *M.* **2**, 61). Gibt beim Trocknen über Schwefelsäure ca. 1 Mol Wasser ab und wird bei 150—155° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — $C_{10}H_7O_3N + HCl$ (Brieger, *H.* **4**, 92). Wird durch Wasser hydrolysiert.

Eine von Heller, Sourlis (*B.* **41**, 2699) als 4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(2) (Formel II auf S. 230) angesehene Verbindung ist als Chinaldinsäure-N-oxyd (S. 73) erkannt worden (Meisenheimer, Stotz, *B.* **58** [1925], 2334).

Verbindung $C_9H_3O_2NCl_4$ („Tetrachloroxykynurin"). *B.* Neben anderen Produkten beim Eintragen von Kaliumchlorat in eine siedende Suspension von Kynurensäure in konz. Salzsäure (Jaffé, *H.* **7**, 399). — Gelbe Blättchen oder orangefarbene Prismen (aus Eisessig). F: 179° (unkorr.). Unzersetzt sublimierbar. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen mit gelber Farbe. — Gibt mit Ammoniak erst eine braune, dann eine dunkelgrüne, zuletzt eine dunkelblaue Färbung.

4-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(2), 4-Methoxy-chinaldinsäure $C_{11}H_9O_3N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von schwefelsaurem Galipin (Bd. XXI, S. 207) mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (Troeger, Müller, *C.* **1909** II, 1570; *Ar.*

248, 18; vgl. T., KROSEBERG, *Ar.* **250** [1912], 522, 525; SPÄTH, BRUNNER, *B.* **57** [1924], 1245, 1246). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 194° (T., K.).

2. ***2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)*** bezw. ***2-Oxo-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3), Chinolon-(2)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bezw. II, ***Carbostyril-carbonsäure-(3).*** *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benzalmalonsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak in siedendem Wasser (STUART, *Soc.* **53**, 143; H. MEYER, *M.* **28**, 54). Beim Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit Malonsäure auf 120° (FRIEDLAENDER, GÖHRING, *B.* **17**, 459). Aus 2.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-[chinolino-2′.3′:4.5-pyrimidin] (Formel III; Syst. No. 3888) beim Erhitzen mit Natronlauge unter Druck auf 200° (CONRAD, REINBACH, *B.* **34**, 1342). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). Schmilzt oberhalb 320° (F., G.). Sublimierbar (C., R.). Löslich in siedendem Eisessig und Alkohol, sehr schwer löslich in anderen Lösungsmitteln (F., G.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 140° 2-Chlor-chinolin-carbonsäure-(3) (F., G.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine braunrote Färbung (F., G.). — $Ag_2C_{10}H_5O_3N$. Gelbliche Nadeln (F., G.). — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (F., G.).

2-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(3) $C_{11}H_9O_3N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-chinolin-carbonsäure-(3) mit überschüssiger Natriummethylat-Lösung auf 100° (H. MEYER, *M.* **28**, 55). — Nadeln (aus Äther). F: 182°. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ein hochschmelzendes Produkt, das bei langem Kochen mit Natronlauge in 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) übergeht, und geringe Mengen 2-Methoxy-chinolin.

2-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{11}O_3N = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Chlor-chinolin-carbonsäure-(3) mit alkoh. Kalilauge (FRIEDLAENDER, GÖHRING, *B.* **17**, 460). — Nadeln. F: 133°. — Liefert bei raschem Erhitzen 2-Äthoxy-chinolin; bei langsamem Erhitzen auf 180—200° erhält man ein hochschmelzendes Produkt, das bei längerem Kochen mit Natronlauge in 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) übergeht.

2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-methylester $C_{11}H_9O_3N = NC_9H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) durch Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure oder von Diazomethan (H. MEYER, *M.* **28**, 55). — Nadeln (aus Äther oder aus verd. Alkohol). F: 186°. Sehr schwer löslich in Äther.

2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-nitril, 3-Cyan-carbostyril $C_{10}H_6ON_2 = NC_9H_5(OH)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit etwas mehr als 1 Mol Cyanessigester auf 160—190° (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* **28**, 724; *B.* **26** Ref., 944). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 329—331° (Zers.). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser und Chloroform. Löslich in heißer Kalilauge. — $AgC_{10}H_5ON_2$. Krystallinisches Pulver.

3. ***4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)*** bezw. ***4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3), Chinolon-(4)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_7O_3N$, Formel IV bezw. V. *B.* Beim Kochen von 2-Formamino-phenylpropiolsäure-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, *B.* **34**, 2714; *H.* **33**, 407; vgl. SPÄTH, *M.* **42** [1921], 91). — Nadeln (aus verd. Essigsäure + Salzsäure), Prismen (aus Alkohol + Salzsäure). F: 266—267° (Zers.) (C.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 4-Oxy-chinolin (C.). — Zeigt beim Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure dieselbe Farbreaktion wie Kynurensäure (S. 231) (C.).

4. ***2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Oxy-cinchoninsäure*** bezw. ***2-Oxo-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), Chinolon-(2)-carbonsäure-(4)*** $C_{10}H_7O_3N$, Formel VI bezw. VII, ***Carbostyril-carbonsäure-(4).*** *B.* Beim Schmelzen von Cinchoninsäure (S. 74) mit 5 Tln. Kaliumhydroxyd und etwas Wasser (KOENIGS, *B.* **12**, 99; KOEN., KÖRNER, *B.* **16**, 2152). Aus N-Acetyl-isatin beim Kochen mit verd. Natron-

lauge (CAMPS, *Ar.* **237**, 688). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig oder durch Sublimation); farblose Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: ca. 340° (C.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol und heißem Eisessig (KOEN.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure und Ammoniak (KOEN., KÖR.). Beim Erhitzen des Silbersalzes im Kohlendioxyd-Strom erhält man Carbostyril und Chinolin (KOEN., KÖR.). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 100—120° (KOEN.) oder mit Thionylchlorid im Rohr auf 100° (MULERT, *B.* **39**, 1903) das Chlorid der 2-Chlor-cinchoninsäure. — $Cu(C_{10}H_6O_3N)_2$ (bei 140—150°). Hellgrüne Nadeln (aus Wasser) (KOEN.). — $AgC_{10}H_6O_3N$ (bei 110°). Flockig (KOEN.).

2-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Methoxy-cinchoninsäure $C_{11}H_9O_3N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 2-Chlor-cinchoninsäure mit Natriummethylat-Lösung (MULERT, *B.* **39**, 1904). — Nadeln (aus Benzol). F: 178—179°. — Lagert sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 2-Oxy-cinchoninsäure-methylester um.

2-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Äthoxy-cinchoninsäure $C_{12}H_{11}O_3N = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-cinchoninsäure mit Natriumäthylat-Lösung (KOENIGS, KÖRNER, *B.* **16**, 2153; CAMPS, *Ar.* **237**, 689). — Nadeln (aus Wasser). F: 145—146° (K., K.), 146° (C.). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser sowie in verd. Mineralsäuren (K., K.). — Geht beim Erhitzen bis auf 240° in 2-Oxy-cinchoninsäure-äthylester über (K., K.; C.). Das Silbersalz gibt beim Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom 2-Äthoxy-chinolin und 2-Äthoxy-cinchoninsäure-äthylester (K., K.). — $AgC_{12}H_{10}O_3N + C_{12}H_{11}O_3N$ (bei 100°). Krystalle (aus Wasser) (K., K.). — $2C_{12}H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (K., K.).

2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4)-methylester, 2-Oxy-cinchoninsäure-methylester $C_{11}H_9O_3N = NC_9H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Verestern von 2-Oxy-cinchoninsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (MULERT, *B.* **39**, 1902), mit methylalkoholischer Schwefelsäure, mit Thionylchlorid und Methanol oder mit Diazomethan in Äther (H. MEYER, *M.* **26**, 1321). Beim Erhitzen von 2-Methoxy-cinchoninsäure über den Schmelzpunkt (MU., *B.* **39**, 1904). — Nadeln (aus Alkohol oder durch Sublimation). F: 242° (MEY., *M.* **26**, 1321), 245° (MU.). Sublimiert bei 240—250°; schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther; unlöslich in Soda-Lösung, leicht löslich in Natronlauge (MEY., *M.* **26**, 1321). Wird durch heiße Soda-Lösung ziemlich leicht verseift (MEY., *M.* **28**, 42).

2-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-methylester, 2-Methoxy-cinchoninsäure-methylester $C_{12}H_{11}O_3N = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von 2-Methoxy-cinchoninsäure (MULERT, *B.* **39**, 1904). Aus 2-Chlor-chinolin-carbonsäure-(4)-chlorid und siedender Natriummethylat-Lösung (Ges. f. chem. Ind., Priv.-Mitt.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 71° (M.; G. f. ch. I.).

2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester, 2-Oxy-cinchoninsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_3N = NC_9H_5(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Oxy-cinchoninsäure und Äthyljodid (KOENIGS, KÖRNER, *B.* **16**, 2155). Beim Erhitzen von 2-Äthoxy-cinchoninsäure bis auf 240° (K., K.; CAMPS, *Ar.* **237**, 689). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 206° bis 207° (K., K.), 207° (C.). Unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in Natronlauge (K., K.). Löst sich in Soda-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rasch unter Verseifung (H. MEYER, *M.* **28**, 42, 58).

2-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester, 2-Äthoxy-cinchoninsäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_3N = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Äthoxy-cinchoninsäure und siedendem Äthyljodid (KOENIGS, KÖRNER, *B.* **16**, 2156). Aus dem Silbersalz der 2-Äthoxy-cinchoninsäure beim Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom, neben 2-Äthoxy-chinolin (K., K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86°.

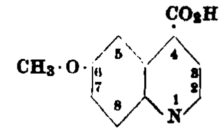
2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4)-amid, 2-Oxy-cinchoninsäure-amid $C_{10}H_8O_2N_2 = NC_9H_5(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester und wäßr. Ammoniak (MULERT, *B.* **39**, 1902). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 357—358°.

5. ***6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Oxy-cinchoninsäure, Xanthochinsäure*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SKRAUP, *M.* **4**, 699 Anm. 1. — *B.* Beim Erhitzen von Chininsäure (S. 234) mit 10 Tln. konz. Salzsäure auf 220—230° (SKRAUP, *M.* **2**, 601). Man löst Chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(6) in 5 Tln. Kaliumhydroxyd und etwas Wasser, verdampft zur Trockne und erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen (WEIDEL, *M.* **2**, 571). — Krystallisiert wasserfrei (SK., *M.* **2**, 603) oder in Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser) (W.). Schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei ca. 320° (W.). 100 g der Lösung in siedendem absolutem Alkohol enthalten 0,28 g (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 106). Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren mit tiefgelber Farbe, ziemlich leicht in warmem Eisessig mit gelblicher

Farbe (Sk.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 6-Oxy-chinolin (W.; Sk., *M.* **4**, 696). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) (W.).

$Cu(C_{10}H_6O_3N)_2 + H_2O$. Dunkelgrünes Krystallpulver (Skraup, *M.* **2**, 603). Fast unlöslich in Wasser. — $AgC_{10}H_6O_3N + 2H_2O$. Gelb; wird über Schwefelsäure wasserfrei (Sk., *M.* **2**, 603). — $Ca(C_{10}H_6O_3N)_2 + 10H_2O$. Hellgelbe Nadeln (Sk., *M.* **2**, 604). Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2 + 6H_2O$. Gelb, krystallinisch (Sk., *M.* **2**, 604). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_7O_3N + HCl + H_2O$. Gelbliche Nadeln (Weidel, *M.* **2**, 574). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{10}H_7O_3N + HCl + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Salzsäure) (Sk., *M.* **2**, 605). Gibt beim Trocknen über konz. Schwefelsäure oder bei 100° 1 H_2O ab. Ziemlich leicht löslich in warmer verdünnter, fast unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_{10}H_7O_3N + H_2SO_4 + 3H_2O$. Goldgelbe Prismen (Sk., *M.* **2**, 606). — $2C_{10}H_7O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Tafeln (W.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $4C_{10}H_7O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Gelbbraune Nadeln (Sk., *M.* **2**, 606).

6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methoxy-cinchoninsäure, Chininsäure $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Chinin oder Chinidin (Syst. No. 3538) mit Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure (Skraup, *M.* **2**, 589, 591; vgl. Hirsch, *M.* **17**, 327). Bei der Oxydation der aus Chinidin und schwefliger Säure entstehenden Disulfonsäure $C_{20}H_{26}O_7N_2S_2$ (s. bei Chinidin, Syst. No. 3538) mit Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure (Koenigs, Schönewald, *B.* **35**, 2986). Aus Chinotoxin und Methylchinotoxin (Syst. No. 3635) durch Einw. von Natriumäthylat und Nitrobenzol in absol. Alkohol (Rohde, Antonaz, *B.* **40**, 2331, 2332); entsteht ferner in geringer Menge bei der Einw. von Natriumäthylat und Isoamylnitrit auf Methylchinotoxin in absol. Alkohol (Ro., Schwab, *B.* **38**, 317; Ro., A., *B.* **40**, 2330). Bei der Einw. von Natriumäthylat und Isoamylnitrit auf Chininon (Syst. No. 3635) in absol. Alkohol (Rabe, *A.* **365**, 361). Bei der Oxydation von Chitenidin (Syst. No. 3691) mit Chromsäure in verd. Schwefelsäure (Würstl, *M.* **10**, 67).



Gelbliche Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 280° (unkorr.; Zers.) (Skraup, *M.* **2**, 592). 100 g der Lösung in siedendem absol. Alkohol enthalten 1,24 g (Claus, Brandt, *A.* **282**, 106); sehr schwer löslich in Äther und Benzol und in kaltem Wasser (Sk.). Zeigt in alkoh. Lösung blaue, bei stärkerer Verdünnung violette Fluorescenz (Sk.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe; die Lösungen in Alkalien sind farblos (Sk.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 9×10^{-6} (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 395). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4) (Sk., *M.* **2**, 600). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220—230° 6-Oxy-cinchoninsäure und Methylchlorid (Sk., *M.* **2**, 601).

$Cu(C_{11}H_8O_3N)_2 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Kupferacetat als hellgrüner, flockiger Niederschlag ausgeschieden, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit in ein grauviolettes Krystallpulver umwandelt (Skraup, *M.* **2**, 595). Fast unlöslich in Wasser. — $AgC_{11}H_8O_3N$. Pulveriger Niederschlag (Sk., *M.* **2**, 593). — $Ca(C_{11}H_8O_3N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (Sk., *M.* **2**, 594). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{11}H_8O_3N)_2 + 4H_2O$. Nadeln (Sk., *M.* **2**, 595). Leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_9O_3N + HCl + 2H_2O$. Gelbe Tafeln (Skraup, *M.* **2**, 597). Triklin pinakoidal (v. Lang, *M.* **2**, 598; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 767). F: 225° (Rohde, Antonaz, *B.* **40**, 2330). Löslich in wenig Wasser; wird durch viel Wasser hydrolysiert (Sk.). — $2C_{11}H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (Sk., *M.* **2**, 598). — $2C_{11}H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln und Prismen (Sk., *M.* **2**, 597).

Methylester $C_{12}H_{11}O_3N = NC_9H_5(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus chininsaurem Silber und Methyljodid im Rohr bei 80—100° (Claus, Brandt, *A.* **282**, 106). — Prismen (aus Äther oder Alkohol). F: 85°.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = NC_9H_5(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch wiederholtes Sättigen einer absolut-alkoholischen Lösung von Chininsäure mit Chlorwasserstoff (Hirsch, *M.* **17**, 328). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 69° (unkorr.). Unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_{13}O_3N + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (unkorr.; Zers.). — $2C_{13}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 228° (Zers.).

Amid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC_9H_5(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester und konzentriertem alkoholischem Ammoniak bei ca. 100° (Hirsch, *M.* **17**, 331). — Nadeln (aus Essigester). F: 197°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Liefert bei Behandlung mit Kaliumhypobromit-Lösung 4-Amino-6-methoxy-chinolin. — $C_{11}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 244° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser und verd. Salzsäure. — $2C_{11}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus verd. Salzsäure).

6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4)-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 6-Oxy-cinchoninsäure-methylbetains $C_{11}H_{11}O_4N$ = $(HO)(CH_3)NC_9H_5(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4) mit überschüssigem Methyljodid auf 140° (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 93). Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-chlormethylat (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 230° (C., B., *A.* **282**, 95). — Chlorid $C_{11}H_{10}O_3N\cdot Cl$. Grünlichgelbe Säulen. F: 295°. — Jodid $C_{11}H_{10}O_3N\cdot I$. Orangegelbe Nadeln und Säulen (aus absol. Alkohol). F: 302°.

Anhydrid, 6-Oxy-cinchoninsäure-methylbetain $C_{11}H_9O_3N$ = $CH_3\cdot\overset{+}{N}C_9H_5(OH)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Durch Einw. von feuchtem Silberoxyd auf die Halogenmethylate der 6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4) (s. o.) (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 96). — Grünlichgelbe Nadeln oder Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 304° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Chininsäure-methylbetains $C_{12}H_{13}O_4N$ = $(HO)(CH_3)NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Chininsäure mit Methyljodid auf 130° (CLAUS, STOHR, *A.* **276**, 267). — Das Jodid liefert mit Silberoxyd Chininsäure-methylbetain (C., ST.). Chlorid und Jodid liefern beim Behandeln mit Alkalilaugen unter Luftzutritt 1-Methyl-6-methoxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) (S. 373) (C., ST.; vgl. ROSER, *A.* **282**, 363, 367; DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1005). Beim Erhitzen des Chlorids mit konz. Salzsäure auf 230° erhält man 6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4)-chlormethylat (C., BRANDT, *A.* **282**, 95). — Chlorid $C_{12}H_{12}O_3N\cdot Cl$. Gelbe Nadeln. F: 215° (C., ST.). Leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{12}H_{12}O_3N\cdot I$. Gelbe Säulen und Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 205° (Zers.) (C., ST.). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — Sulfat. Gelbe Nadeln und Säulen. F: 245° (C., ST.). — Nitrat. Gelbe Säulen. F: 192° (C., ST.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid, Chininsäure-methylbetain $C_{12}H_{11}O_3N$ = $CH_3\cdot\overset{+}{N}C_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Aus 6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-jodmethylat und Silberoxyd in kaltem Wasser (CLAUS, STOHR, *A.* **276**, 269). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-hydroxyäthylat $C_{13}H_{15}O_4N$ = $(HO)(C_2H_5)NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. — Bromid $C_{13}H_{14}O_3N\cdot Br$. *B.* Aus Chininsäure und Äthylbromid bei 140° (CLAUS, STOHR, *A.* **276**, 275). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 210°.

6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-hydroxypropylat $C_{14}H_{17}O_4N$ = $(HO)(C_2H_5\cdot CH_2)NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. — Bromid $C_{14}H_{16}O_3N\cdot Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CLAUS, STOHR, *A.* **276**, 276). Gelbe Nadeln. F: 192°.

6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-hydroxybenzylat, Ammoniumbase des Chininsäure-benzylbetains $C_{18}H_{17}O_4N$ = $(HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. — Bromid $C_{18}H_{16}O_3N\cdot Br$. *B.* Aus Chininsäure und Benzylbromid bei höchstens 130° (CLAUS, STOHR, *A.* **276**, 277). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (Zers.) (C., ST.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (C., ST.). Gibt beim Behandeln mit Alkalilaugen bei Luftzutritt 1-Benzyl-6-methoxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) (S. 373) (C., ST.; vgl. ROSER, *A.* **282**, 363; DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1005).

Anhydrid, Chininsäure-benzylbetain $C_{18}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot\overset{+}{N}C_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Aus 6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-brombenzylat (s. o.) und Silberoxyd in Wasser (CLAUS, STOHR, *A.* **276**, 279). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 159° (C., ST.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (C., ST.). — Liefert bei Behandlung mit Alkalilauge und Oxydation des Reaktionsprodukts 1-Benzyl-6-methoxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) (S. 373) (C., ST.; vgl. ROSER, *A.* **282**, 363; DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1005).

6. ***8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Oxy-cinchoninsäure*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch vorsichtiges Verschmelzen von 8-Sulfo-cinchoninsäure (Syst. No. 3383) mit Kaliumhydroxyd (WEIDEL, COBENZL, *M.* **1**, 855). — Hellgelbe, mikroskopische Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 254—256° (unkorr.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Benzol, etwas leichter in heißem Alkohol und Eisessig. — Geht bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck in 8-Oxy-chinolin über. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4). — Gibt mit Eisenchlorid in verdünnter wäßriger Lösung eine grüne Färbung. — $AgC_{10}H_6O_3N + C_{10}H_7O_3N + H_2O$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. — $AgC_{10}H_6O_3N$ (bei 100°). Gelbliche Nadeln. — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2$. Hellgelb, krystallinisch. — $BaC_{10}H_5O_3N + H_2O$. Fast farblose Nadeln. — $C_{10}H_7O_3N + HCl + H_2O$. Orangegelbe Nadeln oder Prismen

(aus Salzsäure). Monoklin (Březina, *M.* 1, 860). — $2C_{10}H_7O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Wird durch Wasser oder Salzsäure zersetzt.

7. ***6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5)*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Bobrański, *J. pr.* [2] 134 [1932], 145. — *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-chinolin mit Tetrachlorkohlenstoff und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Lippmann, Fleissner, *M.* 8, 322). Durch Erhitzen von 6-Oxy-chinolin-Kalium mit Kohlendioxyd unter Druck auf 170° (Schmitt, Altschul, *B.* 20, 2695). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). F: 200° (Zers.) (L., F.), 203° bis 204° (Zers.) (Sch., A.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 6-Oxy-chinolin (L., F.; Sch., A.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Chinolinsäure (L., F.). Gibt beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,35) 5-Nitro-6-oxy-chinolin (Sch., A.). — $NH_4C_{10}H_6O_3N + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (Sch., A.). Zerfällt beim Erhitzen auf 110° oder beim Kochen mit Wasser in die Komponenten. — $AgC_{10}H_6O_3N$. Schwer löslich in Wasser (L., F.). — $Ca(C_{10}H_6O_3N)_2 + 6H_2O$. Braungelbe Nadeln (L., F.). — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (Sch., A.). — $PbC_{10}H_5O_3N + H_2O$ (L., F.). — $C_{10}H_7O_3N + HCl$. Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus konz. Salzsäure) (Sch., A.). Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. — $2C_{10}H_7O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelbes Krystallpulver (L., F.). Schwer löslich in heißem Wasser.

8. ***8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5)*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Niementowski, Sucharda, *B.* 49 [1916], 13; Matsumura, Sone, *Am. Soc.* 53 [1931], 1493. — *B.* Durch Einw. von Tetrachlorkohlenstoff und wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 8-Oxy-chinolin erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbad (Lippmann, Fleissner, *B.* 19, 2468; *M.* 8, 311). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 280°; schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol und Petroläther (L., F., *B.* 19, 2468, 2469). — Gibt bei der trocknen Destillation 8-Oxy-chinolin (L., F., *B.* 19, 2469). Wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Chinolinsäure oxydiert (L., F., *B.* 19, 2470; *M.* 8, 312). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) (L., F., *M.* 8, 316). Liefert mit Brom in verd. Salzsäure 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin (L., F., *M.* 8, 315). — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung (L., F., *B.* 19, 2469). — $AgC_{10}H_6O_3N + C_{10}H_7O_3N$ (bei 105°). Mikroskopische Nadeln (L., F., *B.* 19, 2469). — $BaC_{10}H_5O_3N + aq$. Nadeln (L., F., *B.* 19, 2469).

9. ***8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7)*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

a) Präparat von Schmitt, Engelmann. *B.* Durch Erhitzen von 8-Oxy-chinolin-Natrium mit Kohlendioxyd unter Druck auf 140—150° (Schmitt, Engelmann, *B.* 20, 1217, 2690; vgl. Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 39662; *Frdl.* 1, 236). — Gelbe Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich bei 237—250° (Sch., E., *B.* 20, 1218, 2690). Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, Alkohol und Benzol; die Lösungen sind gelb (Sch., E., *B.* 20, 1218). — Gibt beim Erhitzen 8-Oxy-chinolin (Sch., E., *B.* 20, 1218, 2690). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(7) (Sch., E., *B.* 20, 1219). Gibt in siedendem Eisessig mit 1 Mol Brom 5-Brom-8-oxy-chinolin-carbonsäure-(7), mit 2 Mol Brom 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin und 5-Brom-8-oxy-chinolin-carbonsäure-(7) (Sch., E., *B.* 20, 2694). Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Eisessig 5.7-Dinitro-8-oxy-chinolin; beim Erwärmen des Nitrats mit Eisessig erhält man 5-Nitro-8-oxy-chinolin-carbonsäure-(7) (Sch., E., *B.* 20, 2692). — 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) wird im Organismus des Hundes nicht verändert (Krolikowski, Nencki, *M.* 9, 211). — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine violettrote bis tiefbraune Färbung (Sch., E., *B.* 20, 1218). — Salze: Schmitt, Engelmann, *B.* 20, 2690. — $NH_4C_{10}H_6O_3N + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 120°. — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $BaC_{10}H_5O_3N$. Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_7O_3N + HCl$. Prismen (aus Salzsäure). Wird durch Wasser hydrolysiert.

b) Präparat von Lippmann, Fleissner. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-dithiocarbonsäure-(7) (S. 237) durch Kochen des Bariumsalzes mit Quecksilberchlorid oder durch kurzes Erhitzen mit konz. Kalilauge (Lippmann, Fleissner, *M.* 9, 300, 304). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Essigsäure). F: 256° (Zers.). Löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 8-Oxy-chinolin. —

Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. — $KC_{10}H_6O_3N$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $AgC_{10}H_6O_3N$ (bei 130°). Amorph; wird beim Erhitzen mit Wasser krystallinisch. — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2$ + aq. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. — $Hg(C_{10}H_6O_3N)_2 + HgCl_2$. Gelb, krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{10}H_7O_3N + HCl + 2^1/_2H_2O$. Prismen oder Nadeln (aus Salzsäure). Rhombisch (HOCKAUF). Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{10}H_7O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelb, krystallinisch.

Methylester $C_{11}H_9O_3N = NC_9H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure unter Zusatz von konz. Schwefelsäure (EINHORN, *A.* **311**, 64). — Prismen (aus Benzol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Wasser, Äther, Petroläther und Benzol. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3N = NC_9H_5(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der des Methylesters (EINHORN, *A.* **311**, 64). — Grünliche Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 87°. — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine grüne Färbung.

Phenylester $C_{16}H_{11}O_3N = NC_9H_5(OH)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) und Phenol mit Phosphoroxychlorid (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* **20**, 2691). — Prismen (aus Alkohol). F: 225—226°.

5-Brom-8-oxy-chinolin-carbonsäure-(7) $C_{10}H_6O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) und 1 Mol Brom in siedendem Eisessig (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* **20**, 2694). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 233—235° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 5-Brom-8-oxy-chinolin. — Hydrochlorid. Tafeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Br, HO_2C, N, HO

5-Nitro-8-oxy-chinolin-carbonsäure-(7) $C_{10}H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Nitrat der 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) beim Erwärmen mit Eisessig (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* **20**, 2693). — Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 200°. — Schwer löslich in Eisessig; leicht löslich in konz. Salzsäure, Alkalilauge und Ammoniak. — Gibt beim Erhitzen mit Glycerin auf 200° 5-Nitro-8-oxy-chinolin.

O_2N, HO_2C, N, HO

Methylester $C_{11}H_8O_5N_2 = NC_9H_4(NO_2)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7)-methylester und Salpetersäure in Eisessig bei 50° (EINHORN, *A.* **311**, 65). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester. — Acetat $C_{11}H_8O_5N_2 + C_2H_4O_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Gibt die Essigsäure beim Aufbewahren oder beim Erwärmen auf 100° ab.

8-Oxy-chinolin-dithiocarbonsäure-(7) $C_{10}H_7ONS_2 = NC_9H_5(OH)\cdot CS_2H$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 8-Oxy-chinolin mit äthylxanthogensaurem Kalium und absol. Alkohol unter Druck auf 100° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **9**, 297). — Braungelb, krystallinisch. F: 180° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in starker Salzsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Chinolinsäure. Liefert beim Behandeln mit konz. Kalilauge oder mit Quecksilber-, Blei- oder Kupfersalzen 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7). — $NH_4C_{10}H_6ONS_2$. Rotbraune Krystalle. Krystallographisches: HOCKAUF. Schwer löslich in Wasser.

10. ***6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(8)*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

HO, N, HO_2C

6-Benzoylmercapto-chinolin-carbonsäure-(8) $C_{17}H_{11}O_3NS = NC_9H_5(S\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der Chinolin-carbonsäure-(8)-sulfonsäure-(6) mit Phosphorpentachlorid auf 125—135°, reduziert das Sulfochlorid mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure und benzoyliert die so erhaltene 6-Mercapto-chinolin-carbonsäure-(8) nach SCHOTTEN-BAUMANN (EDINGER, BÜHLER, *B.* **42**, 4319). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 213°.

11. ***1-Oxy-isochinolin-carbonsäure-(3)*** bezw. ***1-Oxo-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(3), Isochinolon-(1)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bezw. II, ***Isocarbostyril-carbonsäure-(3).*** *V.* und *B.* Findet sich mit Methanol und Äthylalkohol verestert, in faszierten Exemplaren von Anemone thalictroides L.; man

I. $\cdot CO_2H$, N, OH II. $\cdot CO_2H$, NH, O

verseift die Ester durch Kochen mit Kalilauge (BEATTIE, *Am.* **40**, 417). — Entsteht aus Isocumarin-carbonsäure-(3) durch Einw. von Ammoniak (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **25**, 1142; ZINCKE, *B.* **25**, 1496; Höchster Farbw., D. R. P. 65497; *Frdl.* **3**, 966). Durch Erhitzen von 4-Oxy-3.4-dihydro-isocumarin-carbonsäure-(3) mit konz. Ammoniak auf 160—170° (Z.; H. F.). — Nadeln. F: 320° (Zers.) (BA., K.), 319,4° (Zers.) (BEA.); sublimiert beim Erhitzen unter teilweiser Zersetzung (BA., K.; Z.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln in der Kälte (BA., K.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen des Silbersalzes auf 150—160° Isocarbostyril (BA., K.). Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Isochinolin (Z.; H. F.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine gelbrote Färbung (BA., K.). — Salze: BA., K., *B.* **25**, 1143. — $Cu(C_{10}H_6O_3N)_2$ (bei 100°). Grünlichblau, krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser. — $AgC_{10}H_6O_3N$. Gelatinös. Löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2$ (bei 100°). Krystallinisch. Leicht löslich in siedendem Wasser. — $Pb(C_{10}H_6O_3N)_2$ (bei 100°). Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

12. ***1-Oxy-isochinolin-carbonsäure-(4)*** bezw. ***1-Oxo-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(4), Isochinolon-(1)-carbonsäure-(4),*** $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bezw. II, ***Isocarbostyril-carbonsäure-(4).*** *B.* Aus Isocumarin-carbonsäure-(4) und konzentriertem wäßrigem Ammoniak in der Kälte (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3266). Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (D., M.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 290° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen Isocarbostyril.

I. (CO_2H; N; OH) II. (CO_2H; NH; O)

Äthylester $C_{12}H_{11}O_3N = NC_9H_5(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf Oxymethylen-homophthalsäure-diäthylester (Bd. X, S. 863) (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3265). Aus Isocumarin-carbonsäure-(4)-äthylester und alkoh. Ammoniak (D., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 227°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_9O_3N$.

1. ***[2-Oxy-chinolyl-(4)]-essigsäure, Carbostyril-essigsäure-(4)*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von Aceton-α.α'-dicarbonsäure-äthylester-anilid mit konz. Schwefelsäure (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3445, 3446) oder von Aceton-α.α'-dicarbonsäure-dianilid mit 80%iger Schwefelsäure (B., G., *B.* **33**, 3444). — Nadeln (aus Wasser). F: 205° bis 206° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 250° 2-Oxy-4-methyl-chinolin. — $AgC_{11}H_8O_3N$. Weißer Niederschlag.

($CH_2\cdot CO_2H$; N; OH)

Äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = NC_9H_5(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol). F: 172° bis 173° (B., G., *B.* **33**, 3447). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol, schwer in Äther.

2. ***4-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-chinaldin-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der Verbindung $C_{22}H_{16}O_5N_2$ (Bd. XIV, S. 317) bei sehr langem Erhitzen von Anthranilsäure mit Acetessigester auf 130—160° (NIEMENTOWSKI, *B.* **27**, 1400). Neben anderen Verbindungen beim Kochen von 2-Acetamino-phenylpropiolsäure-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, *B.* **34**, 2717). Durch Oxydation von 4-Oxy-chinaldin-aldehyd-(3) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 1975). — Krystalle (aus Alkohol). F: 247—248° (Zers.) (CA.), 245° (Zers.) (Co., L.). Fast unlöslich in Äther, Benzol und siedendem Wasser (Co., L.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 4-Oxy-chinaldin (Co., L.; N.; CA.). — Das Ammoniumsalz gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung (Co., L.). — $Mg(C_{11}H_8O_3N)_2$. Krystalle (Co., L.).

(OH; CO_2H; N; CH_3)

4-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-[2-carboxy-anilid], N-[4-Oxy-2-methyl-chinolin-carboyl-(3)]-anthranilsäure $C_{18}H_{14}O_4N_2 = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HELLER, GRUNDMANN, *B.* **56** [1923], 200. — *B.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf N-Acetyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 337) oder ihren Äthylester oder auf „Acetanthranil" $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot O}{N{=}C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 4279) (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, *B.* **35**, 3465, 3469). — Krystalle (aus Eisessig). F: 249—250°; leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Pyridin, sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (A., SCH.). Löslich in Soda-Lösung, Natriumacetat-Lösung und Ammoniak (A., SCH.). Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub Anilin und

geringere Mengen Benzonitril (A., SCH.). — Ammoniumsalz. Nadeln. F: 239° (Zers.). (A., SCH.) — $HO\cdot CuC_{18}H_{13}O_4N_2$. Dunkelgrünes Pulver (A., SCH.).

Methylester $C_{19}H_{16}O_4N_2 = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von N-Acetyl-anthranilsäure mit Phosphoroxychlorid in Toluol auf 100—110° und Behandeln des erhaltenen Reaktionsprodukts mit Methanol (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, *B.* **35**, 3466). — Nadeln (aus Pyridin). F: 250—251° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Pyridin, schwer in heißem Eisessig, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{20}H_{18}O_4N_2 = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, *B.* **35**, 3467). — Nadeln (aus Pyridin). F: 227—228°. Ziemlich leicht löslich in Pyridin, schwer in heißem Eisessig, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

Propylester $C_{21}H_{20}O_4N_2 = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Estern (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, *B.* **35**, 3467). Entsteht ferner beim Sättigen einer Lösung von 4-Oxy-chinaldin-carbonsäure-(3)-[2-carboxy-anilid] in Propylalkohol mit Chlorwasserstoff (A., SCH., *B.* **35**, 3469). — Nadeln (aus Pyridin). F: 251° (Zers.). In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als die vorangehende Verbindung. — Spaltung durch Eisessig-Salzsäure: A., SCH., *B.* **35**, 3470.

3. ***8-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(7?), 8-Oxy-chinaldin-carbonsäure-(7?)*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 8-Oxy-chinaldin-Kalium mit Kohlendioxyd auf 180—190° (KÖNIG, *B.* **21**, 883). — Goldgelbe Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser). F: 207° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Schmelzen 8-Oxy-chinaldin. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine kirschrote Färbung.

4. ***2-Oxy-4-methyl-chinolin-carbonsäure-(3), 2-Oxy-lepidin-carbonsäure-(3), 4-Methyl-carbostyril-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters mit siedender Natronlauge (CAMPS, *Ar.* **240**, 142). Durch Erhitzen des 2-Acetyl-anilids oder des Nitrils mit starker Schwefelsäure (C., *Ar.* **240**, 143, 145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 254—255° (Zers.). — Geht beim Schmelzen in 4-Methyl-carbostyril über.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von N-[2-Acetyl-phenyl]-malonamidsäure-äthylester (Bd. XIV, S. 44) mit alkoh. Natronlauge (CAMPS, *Ar.* **240**, 142). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 251—252°. Schwer löslich in kalter Natronlauge.

2-Acetyl-anilid $C_{19}H_{16}O_3N_2 = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von 1 Mol Malonester mit 2 Mol 2-Amino-acetophenon auf Siedetemperatur (CAMPS, *Ar.* **240**, 141). Aus N.N'-Malonyl-bis-[2-amino-acetophenon] beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge (C., *Ar.* **240**, 143). — Nadeln. Krystallisiert aus Eisessig mit Krystall-Essigsäure. F: 275°. Unlöslich in Äther und Benzol. — Wird durch siedende Natronlauge nicht, durch starke Schwefelsäure erst bei längerem Erhitzen verseift.

Nitril, 2-Oxy-3-cyan-lepidin, 4-Methyl-3-cyan-carbostyril $C_{11}H_8ON_2 = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-acetophenon mit Cyanessigester auf ca. 200° (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* **28** [1893], 719; *B.* **26** Ref., 944; CAMPS, *Ar.* **240**, 144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 330—332° (Zers.) (G.), 320° (C.). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Wasser (G.). Löslich in heißen verdünnten Säuren und Alkalien (C.). — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation Lepidin (G.). Wird durch starke Schwefelsäure bei 130—140° verseift (C.). — $AgC_{11}H_7ON_2$ (bei 100°). Gelbliches Krystallpulver (G.).

5. ***2-Oxy-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Oxy-3-methyl-cinchoninsäure, 3-Methyl-carbostyril-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von N-Propionyl-isatin mit 2%iger Natronlauge (H. MEYER, *M.* **26**, 1323; ORNSTEIN, *B.* **40**, 1091). Beim Schmelzen von 3-Methyl-cinchoninsäure mit 5 Tln. Kaliumhydroxyd und 2 Tln. Wasser (O.). — Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser). F: 315—317° (M.), 311—312° (O.). — Das Silbersalz gibt beim Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom 3-Methyl-carbostyril (O.). — $AgC_{11}H_8O_3N$. Nadeln (aus Wasser) (O.).

Methylester $C_{12}H_{11}O_3N = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-cinchoninsäure durch Umsetzung mit Diazomethan oder durch Behandlung mit Thionylchlorid und Kochen des entstandenen Chlorids mit Methanol oder durch Umsetzung des Silbersalzes mit überschüssigem Methyljodid (H. MEYER, *M.* **26**, 1323; **28**, 36). Beim Erhitzen von 2-Chlor-3-methyl-cinchoninsäure-methylester mit überschüssigem Methanol auf 100° (M.,

M. **28**, 37). — Nadeln (aus Methanol). F: 177—178° (M., *M.* **28**, 36 Anm. 1). — Wird beim Erwärmen mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad teilweise verseift (M., *M.* **28**, 42).

Äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von 2-Oxy-3-methyl-cinchoninsäure mit Thionylchlorid und Kochen des entstandenen Chlorids mit absol. Alkohol (H. Meyer, *M.* **28**, 40). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in konz. Mineralsäuren. — Wird durch Soda-Lösung auf dem Wasserbad nur zu einem geringen Teil verseift.

Amid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-3-methyl-cinchoninsäure-amid mit Wasser auf 180° (Ornstein, *B.* **40**, 1094). — F: 353—354°.

Anilid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Amid (Ornstein, *B.* **40**, 1094). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 314—315°.

6. ***2-Oxy-4-methyl-chinolin-carbonsäure-(8), 2-Oxy-lepidin-carbonsäure-(8), 4-Methyl-carbostyril-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von α_1-Oxo-γ_1-methyl-julolin (Bd. XXI, S. 327) mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure (Reissert, *B.* **24**, 853) oder mit Chromschwefelsäure (R., *B.* **25**, 111). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 312,4° (korr.; Zers.) (R., *B.* **24**, 853). Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (R., *B.* **24**, 853). — Beim Erhitzen des Silbersalzes erhält man 4-Methyl-carbostyril (R., *B.* **24**, 855). — $AgC_{11}H_8O_3N$. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (R., *B.* **24**, 854).

[Formel: CH₃ / N / OH / HO₂C]

7. ***2-Oxy-6(oder 8)-methyl-chinolin-carbonsäure-(8 oder 6), 6(oder 8)-Methyl-carbostyril-carbonsäure-(8 oder 6)*** $C_{11}H_9O_3N$, Formel I bezw. II, ***Cytisolinsäure.*** *B.* Durch Oxydation von Cytisolin (Bd. XXI, S. 117) mit Chromtrioxyd in Essigsäure oder verd. Schwefelsäure (Freund, *B.* **37**, 19). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt oberhalb 350°. Leicht löslich in Ammoniak.

[Formel I: CH₃ / N / OH / HO₂C; Formel II: HO₂C / N / OH / CH₃]

8. ***1-Oxy-3-methyl-isochinolin-carbonsäure-(4), 3-Methyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CO₂H / CH₃ / N / OH]

Nitril, 3-Methyl-4-cyan-isocarbostyril $C_{11}H_8ON_2 = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von β-Acetoxy-α-[2-cyan-phenyl]-crotonsäure-nitril (Bd. X, S. 523) mit verd. Natronlauge (Gabriel, Neumann, *B.* **25**, 3567). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 310°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in siedenden Alkalilaugen mit gelber Farbe. — Gibt beim Kochen mit starker Schwefelsäure 3-Methyl-isocarbostyril. Beim Kochen mit Methyljodid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht 2.3-Dimethyl-4-cyan-isocarbostyril (S. 313).

9. ***[2-Methyl-indoleninyliden-(3)]-glykolsäure*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit [2-Methyl-indolyl-(3)]-glyoxylsäure, S. 313.

[Formel: C:C(OH)·CO₂H / N=C·CH₃]

3. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{11}O_3N$.

1. ***β-Oxy-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure, β-[Chinolyl-(2)]-hydracrylsäure*** $C_{12}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Alkalicarbonat-Lösungen auf β-Brom-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure (Einhorn, Lehnkering, *A.* **246**, 171, 172, 176). Beim Kochen des Amids (s. u.) mit Salzsäure (Ei., L.). — Prismen (aus Chloroform + Methanol oder aus Essigester). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. — $NaC_{12}H_{10}O_3N$ (bei 100°). Krystalle (aus absol. Alkohol). — $AgC_{12}H_{10}O_3N$. Voluminöser Niederschlag. — $C_{12}H_{11}O_3N + HCl$. Prismen. F: 187°. — $2C_{12}H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 218° (Zers.).

[Formel: N / CH(OH)·CH₂·CO₂H]

Methylester $C_{13}H_{13}O_3N = NC_9H_6\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 62° (Einhorn, Lehnkering, *A.* **246**, 178). Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Amid $C_{12}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_6\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Brom-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure-hydrobromid und überschüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (Einhorn, Lehnkering, *A.* **246**, 175). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 151—152°.

2. *α-Oxy-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure, β-[Chinolyl-(2)]-milchsäure* $C_{12}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben β-[Chinolyl-(2)]-acrylsäure (EINHORN, *B.* **18**, 3465; **19**, 906). — Gelbrote Krystalle mit 1 H_2O (aus sehr verd. Alkohol). F: 123—125° (Zers.) (EI., *B.* **19**, 907). — Das Natriumsalz liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in kaltem Wasser bei Gegenwart von Benzol Chinolyl-(2)-acetaldehyd (EI., *B.* **18**, 3467; **19**, 908); dieser entsteht auch beim Kochen der freien Säure mit Benzol oder Wasser (EI., *B.* **19**, 910), bei der Elektrolyse des Natriumsalzes in essigsaurer Lösung (CARLIER, EI., *B.* **23**, 2894; EI., SHERMAN, *A.* **287**, 38) und beim Erhitzen des Natriumsalzes mit konz. Schwefelsäure auf 110—120° (C., EI.; EI., SH.). Durch Oxydation des Natriumsalzes mit überschüssigem Kaliumpermanganat erhält man Chinolyl-(2)-essigsäure (EI., SH.). Einw. von Brom in Eisessig: C., EI. — $NaC_{12}H_{10}O_3N + 3H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser) (EI., *B.* **19**, 906). Nimmt beim Trocknen oder beim Umkrystallisieren aus absol. Alkohol eine gelbe Färbung an. — $AgC_{12}H_{10}O_3N$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (EI., *B.* **18**, 3467). Sehr schwer löslich in verd. Alkohol. — $2C_{12}H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (EI., *B.* **18**, 3466).

[Formel: Chinolin-Ring mit N und $\cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$]

3. *2-Oxy-3-äthyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Oxy-3-äthyl-cinchoninsäure, 3-Äthyl-carbostyril-carbonsäure-(4)* $C_{12}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von N-Butyryl-isatin mit verd. Natronlauge (MULERT, *B.* **39**, 1907; H. MEYER, *M.* **28**, 38). — Nadeln (aus Wasser). F: 285° (MU.). Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin, Benzol und Chloroform (MU.). — $AgC_{12}H_{10}O_3N$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Säuren und in Ammoniak (MU.).

[Formel: Chinolin-Ring mit N, CO_2H, $\cdot C_2H_5$, $\cdot OH$]

Methylester $C_{13}H_{13}O_3N = NC_9H_4(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) und siedendem Methanol oder aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (MULERT, *B.* **39**, 1907). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 160° (MU.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (MU.). — Verseifung durch Soda-Lösung: H. MEYER, *M.* **28**, 43.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_3N = NC_9H_4(C_2H_5)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Chlorids mit Alkohol (H. MEYER, *M.* **28**, 41). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133° bis 134°. — Wird beim Erwärmen mit Soda-Lösung nicht verseift.

Chlorid $C_{12}H_{10}O_2NCl = NC_9H_4(C_2H_5)(OH) \cdot COCl$. *B.* Bei kurzem Kochen der Säure mit Thionylchlorid (MULERT, *B.* **39**, 1907). — Tafeln (aus Chloroform). F: 194—195° (MU.). — Wird durch Alkohol erst bei mehrstündigem Kochen in den Äthylester umgewandelt (H. MEYER, *M.* **28**, 40).

Amid $C_{12}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_4(C_2H_5)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak in Chloroform (MULERT, *B.* **39**, 1908). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 304—305°. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4. *4-Oxy-2.7-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(3)* $C_{12}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben einer Verbindung $C_{24}H_{20}O_5N_2$ (Bd. XIV, S. 485) beim Erhitzen von 4-Methyl-anthranilsäure mit Acetessigester auf 130—160° (NIEMENTOWSKI, *B.* **27**, 1401). — Nadeln (aus Amylalkohol oder Benzol). F: 249°.

[Formel: Chinolin-Ring mit N, OH, $\cdot CO_2H$, $CH_3 \cdot$, $\cdot CH_3$]

5. *1-Oxy-3-äthyl-isochinolin-carbonsäure-(4), 3-Äthyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)* $C_{12}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Isochinolin-Ring mit N, CO_2H, $\cdot C_2H_5$, OH]

Nitril, 3-Äthyl-4-cyan-isocarbostyril $C_{12}H_{10}ON_2 = NC_9H_4(C_2H_5)(OH) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von β-Propionyloxy-α-[2-cyan-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäurenitril (Bd. X, S. 524) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (DAMEROW, *B.* **27**, 2233). — Tafeln (aus Alkohol). F: 261—262° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Wasser und Benzol, sehr schwer in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure oder Phosphorsäure 3-Äthyl-isocarbostyril. Beim Kochen mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht 2-Methyl-3-äthyl-4-cyan-isocarbostyril (S. 315).

4. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{13}O_3N$.

1. *4-Oxy-2.Bz.Bz-trimethyl-chinolin-Bz-carbonsäure, 4-Oxy-Bz.Bz-dimethyl-chinaldin-Bz-carbonsäure* $C_{13}H_{13}O_3N = NC_9H_2(CH_3)_3(OH) \cdot CO_2H$.

3-Nitro-4-oxy-2.Bz.Bz-trimethyl-chinolin-Bz-carbonsäure, 3-Nitro-4-oxy-Bz.Bz-dimethyl-chinaldin-Bz-carbonsäure $C_{13}H_{12}O_5N_2 = NC_9H(NO_2)(CH_3)_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 4-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-chinolin mit

Salpetersäure (D: 1,4) (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 529). — Pulver. Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser. — $NaC_{13}H_{11}O_5N_2 + H_2O$. Gelbliche Nadeln.

2. *1 - Oxy - 3 - propyl - isochinolin - carbonsäure - (4), 3-Propyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)* $C_{13}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H / $CH_2 \cdot C_2H_5$ / N / OH

Nitril, 3 - Propyl - 4 - cyan - isocarbostyril $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_9H_4(CH_2 \cdot C_2H_5)(OH) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von β-Butyryloxy-α-[2-cyan-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäurenitril (Bd. X, S. 525) mit alkoh. Kalilauge (ALBAHARY, *B.* 29, 2393). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in siedenden Alkalilaugen. — Gibt beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure 3-Propyl-isocarbostyril.

3. *1 - Oxy - 3 - isopropyl - isochinolin - carbonsäure - (4), 3 - Isopropyl - isocarbostyril - carbonsäure - (4)* $C_{13}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H / $CH(CH_3)_2$ / N / OH

Nitril, 3 - Isopropyl - 4 - cyan - isocarbostyril $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_9H_4(OH)(CN) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Isobutyryloxy-γ-methyl-α-[2-cyan-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäurenitril (Bd. X, S. 525) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEHMKUHL, *B.* 30, 890). Aus β-Äthoxy-γ-methyl-α-[2-cyan-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäurenitril (Bd. X, S. 525) beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,47) (L., *B.* 30, 891). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 227—229°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester und Benzol, schwer in Ligroin und Äther. — Gibt beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure 3-Isopropyl-isocarbostyril. Beim Kochen mit Methyljodid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht 2-Methyl-3-isopropyl-4-cyan-isocarbostyril (S. 315).

5. **1-Oxy-3-isobutyl-isochinolin-carbonsäure-(4), 3-Isobutyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)** $C_{14}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H / $CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ / N / OH

Nitril, 3 - Isobutyl - 4 - cyan - isocarbostyril $C_{14}H_{14}ON_2 = NC_9H_4(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Isovaleryloxy-δ-methyl-α-[2-cyan-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäurenitril (Bd. X, S. 525) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEHMKUHL, *B.* 30, 895). Beim Kochen von β-Äthoxy-δ-methyl-α-[2-cyan-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäurenitril (Bd. X, S. 525) mit verd. Bromwasserstoffsäure (L., *B.* 30, 896). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 227—229°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther. — Beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure entsteht 3-Isobutyl-isocarbostyril.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3N$.

1. 2-[α-Oxy-2-carboxy-benzal]-pyrrolenin $C_{12}H_9O_3N$ =

HC═CH

HC:N·C:C(OH)·$C_6H_4 \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 2-[2-Carboxy-benzoyl]-pyrrol, 2-α-Pyrroyl-benzoesäure, S. 316.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{11}O_3N$.

1. *6 - Oxy - 2 - methyl - 4 - phenyl - pyridin-carbonsäure-(3), 6 - Oxy - 2 - methyl - 4 - phenyl - nicotinsäure* $C_{13}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht beim Behandeln des Silbersalzes des 2-Oxy-2-amino-6-methyl-4-phenyl-[1.2-pyran]-carbonsäure-(5)-äthylesters (Bd. XVIII, S. 436) mit Äthyljodid und Destillieren des Reaktionsprodukts im Vakuum; man verseift den Ester durch Kochen mit konz. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* 75, 412). — Prismen (aus Alkohol). F: 240° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen auf 240—245° 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-pyridin (Bd. XXI, S. 123).

C_6H_5 / CO_2H / HO· N ·CH_3

Äthylester $C_{15}H_{15}O_3N = NC_5H(CH_3)(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe oben. — Nadeln (aus Alkohol). F: 184° (RUHEMANN, *Soc.* 75, 412). Kp_{16}: ca. 270°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Löslich in Säuren und Alkalien. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid gelbrot.

2. ***4-Oxy-2-methyl-6-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5), 4-Oxy-6-methyl-2-phenyl-nicotinsäure*** $C_{13}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 4-Oxy-2-methyl-6-phenyl-5-cyan-pyridin $C_{13}H_{10}ON_2$ = $NC_5H(CH_3)(C_6H_5)(OH)\cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von „Benzoacetodinitril" (Bd. X, S. 681) mit Acetessigester in Gegenwart von Chlorwasserstoff (v. MEYER, *J. pr.* [2] **70**, 560; **78**, 524; *C.* **1908** II, 594). — Blättchen (aus Alkohol). F: 244°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° 4-Oxy-2-methyl-6-phenyl-pyridin (Bd. XXI, S. 123) (v. M., *J. pr.* [2] **70**, 560).

3. ***6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-6-methyl-4-phenyl-nicotinsäure*** $C_{13}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-5-cyan-pyridin $C_{13}H_{10}ON_2$ = $NC_5H(CH_3)(C_6H_5)(OH)\cdot CN$. *B.* Neben 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-5-cyan-pyridin bei der Kondensation von Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) mit Cyanessigsäureäthylester und 20%igem Ammoniak (ISSOGLIO, *C.* **1905** II, 336). — Nadeln (aus Alkohol). F: 263—264°. 1 g löst sich in 1440 g siedendem Wasser und in 44,3 g siedendem 90%igem Alkohol. Schwer löslich in warmem Aceton, fast unlöslich in kaltem Äther. Löslich in verd. Alkalien. Reduziert Permanganat-Lösung unter Blausäureentwicklung.

4. ***6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-4-methyl-6-phenyl-nicotinsäure*** $C_{13}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-5-cyan-pyridin $C_{13}H_{10}ON_2$ = $NC_5H(CH_3)(C_6H_5)(OH)\cdot CN$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Bläulich fluorescierende Blättchen (aus Alkohol). F: 310°; 1 g löst sich in 3246 g siedendem Wasser und in 285 g siedendem 90%igem Alkohol; fast unlöslich in Äther, Aceton und Benzol in der Kälte; löslich in verd. Alkalilaugen (ISSOGLIO, *C.* **1905** II, 336). — Liefert bei der Destillation mit Zinkpulver im Wasserstoffstrom (nicht näher beschriebenes) 4-Methyl-2-phenyl-pyridin. Reduziert Permanganat-Lösung unter Blausäureentwicklung.

3. **β-[2-(β-Oxy-propyl)-chinolyl-(5)]-acrylsäure** $C_{15}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

β-[2-(γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl)-chinolyl-(5)]-acrylsäure, **Chloralchinaldinacrylsäure** $C_{15}H_{12}O_3NCl_3$ = $NC_9H_5(CH:CH\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Neben einer Verbindung $C_{28}H_{22}O_5N_2Cl_6$ (S. 97) beim Erwärmen von Chinaldin-[β-acrylsäure]-(5) mit überschüssigem Chloral auf dem Wasserbad (ECKHARDT, *B.* **22**, 282). — Prismen (aus Alkohol). F: 201°. — Beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat-Lösung auf 100° entsteht eine Säure $C_{15}H_{11}O_4N$ (?), die oberhalb 300° schmilzt. — $AgC_{15}H_{11}O_3NCl_3$. Nadeln. — $C_{15}H_{12}O_3NCl_3 + HCl$. Prismen (aus Alkohol) Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich in konz. Salpetersäure mit violetter Fluorescenz.

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_3N$.

Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_9O_3N$.

1. ***3-Oxy-6.7-benzo-indol-carbonsäure-(2), 6.7-Benzo-indoxyl-carbonsäure-(2), 6.7-Benzo-indoxylsäure*** („α-Naphthindoxylsäure") $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{15}H_{13}O_3N$ = $HNC_{12}H_6(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-Naphthylamin mit Brommalonsäure-diäthylester in Alkohol und Erhitzen des entstandenen α-Naphthylaminomalonsäure-diäthylesters auf ca. 200° (BLANK, D. R. P. 95268; *C.* **1898** I, 542; *Frdl.* **5**, 404; CASSELLA & Co., D. R. P. 109416; *C.* **1900** II, 406; *Frdl.* **5**, 405). — F: 198° (CA. & Co.).

2. ***3-Oxy-4.5-benzo-indol-carbonsäure-(2), 4.5-Benzo-indoxyl-carbonsäure-(2), 4.5-Benzo-indoxylsäure*** („β-Naphthindoxylsäure") $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{15}H_{13}O_3N$ = $HNC_{12}H_6(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthylaminomalonsäure-diäthylester (Bd. XII,

S. 1301) auf ca. 230° (BLANK, *B.* **31**, 1817; CASSELLA & Co., D. R. P. 109416; *C.* **1900** II, 406; *Frdl.* **5**, 405). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156° (CA. & Co.), 158° (BL.). — Liefert durch Verseifung und darauffolgende Oxydation 4.5;4'.5'-Dibenzo-indigo (Syst. No. 3606) (BL.).

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_9O_3N$.

1. *9-Oxy-acridin-carbonsäure-(2), Acridol-carbonsäure-(2)* $C_{14}H_9O_3N$, Formel I, ist desmotrop mit Acridon-carbonsäure-(2), S. 320.

I. [Strukturformel: OH, N, ·CO₂H] II. [Strukturformel: OH, N, CO₂H]

2. *9-Oxy-acridin-carbonsäure-(4), Acridol-carbonsäure-(4)* $C_{14}H_9O_3N$, Formel II, ist desmotrop mit Acridon-carbonsäure-(4), S. 320.

2. 2-Oxymethyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Oxymethyl-5.6-benzo-cinchoninsäure

(„α-Oxymethyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von β-Naphthylamin mit Glykolaldehyd und Brenztraubensäure in verd. Alkohol (CIUSA, *R. A. L.* [5] **16** II, 204; *G.* **37** II, 544). — Krystalle (aus Alkohol). F: 255°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

[Strukturformel: CO₂H, N, ·CH₂·OH]

3. 2-[β-Oxy-propyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[β-Oxy-propyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure

(„α-Oxypropyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{17}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Aldol mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (DOEBNER, *B.* **27**, 2028). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234°.

[Strukturformel: CO₂H, N, ·CH₂·CH(OH)·CH₃]

k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{11}O_3N$.

1. *4-[2-Oxy-3(oder 4)-carboxy-phenyl]-chinolin, 2(oder 3)-Oxy-3(oder 4)-[chinolyl-(4)]-benzoesäure, Homapocinchensäure*[1] $C_{16}H_{11}O_3N$, Formel III oder IV. *B.* Bei längerem Kochen von Äthylätherhomapocinchensäure (s. u.) oder 3-Äthoxy-4-[chinolyl-(4)]-phthalsäure (S. 273) mit konz. Bromwasserstoffsäure (KOENIGS, *J. pr.* [2] **61**, 37, 38). — Flockiger Niederschlag (aus Soda-Lösung + Essigsäure). F: oberhalb 290°. Sehr schwer löslich. — Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht 4-[2-Oxy-phenyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 139). — $AgC_{16}H_{10}O_3N + H_2O$. Fast unlöslicher Niederschlag.

III. [Strukturformel: ·CO₂H, ·OH, N] IV. [Strukturformel: CO₂H, ·OH, N]

4-[2-Äthoxy-3(oder 4)-carboxy-phenyl]-chinolin, Äthylätherhomapocinchensäure[1] $C_{18}H_{15}O_3N = NC_9H_6\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Homapocinchen-äthyläther (Bd. XXI, S. 146) mit Braunstein und Schwefelsäure (KOENIGS, *B.* **26**, 718; *J. pr.* [2] **61**, 34). Beim Behandeln von Ketohomapocinchenäthyläther (Bd. XXI, S. 596) mit Jod und Kaliumcarbonat in Methanol oder besser mit Natriumhypobromit-Lösung (K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 253—254°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, kaum löslich in Wasser, löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren; leicht löslich in Natriumdicarbonat- und Ammoniumcarbonat-Lösung. — Das Silbersalz gibt beim Erhitzen auf 280—290° 4-[2-Äthoxy-phenyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 139). — $AgC_{18}H_{14}O_3N$. Schwer löslicher Niederschlag.

---

[1]) Apocinchen, das das erste Ausgangsmaterial für obige Verbindung bildet, ist nach KENNER, STATHAM, *Soc.* **1935**, 299 als 4-[6-Oxy-3.4-diäthyl-phenyl]-chinolin aufzufassen.

2. ***4-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von β-Phenylimino-benzylmalonsäure-diäthylester (Bd. XII, S. 536) auf ca. 150° (JUST, *B.* **18**, 2633; **19**, 1462; D. R. P. 33497; *Frdl.* **1**, 200) oder von Anthranilsäure (Bd. XIV, S. 316) mit Benzoylessigsäureäthylester auf 140—150°, neben anderen Verbindungen (NIEMENTOWSKI, *B.* **38**, 2045); man verseift den Äthylester durch Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 120° oder durch Kochen mit verd. Kalilauge (J.; N.). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 232° (Zers.) (J.; N.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in siedendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther (J., *B.* **19**, 1463). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen des Silbersalzes im Wasserstoffstrom entsteht 4-Oxy-2-phenyl-chinolin (Bd. XXI, S. 137) (J., *B.* **19**, 1464, 1466). — $AgC_{16}H_{10}O_3N$. Niederschlag. In Wasser schwer löslich (J., *B.* **19**, 1464). — $Ca(C_{16}H_{10}O_3N)_2 + aq$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (J., *B.* **19**, 1463).

Äthylester $C_{18}H_{15}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. oben bei der Säure. — Krystalle (aus Alkohol oder besser aus Methanol). F: 262° (Zers.) (JUST, *B.* **18**, 2633; D.R.P. 33497; *Frdl.* **1**, 201; NIEMENTOWSKI, *B.* **38**, 2045). Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leichter löslich in Methanol und Essigsäureanhydrid (J., *B.* **18**, 2634; N.). Leicht löslich in starker Salzsäure (J., *B.* **18**, 2634). — Bei der Zinkstaubdestillation entsteht 2-Phenyl-chinolin (N.). Liefert bei längerem Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150—190° 4-Oxy-2-phenyl-chinolin (Bd. XXI, S. 137) (J., *B.* **19**, 1464; N.). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (J., *B.* **18**, 2634).

3. ***4-[2-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(2), 4-[2-Oxy-phenyl]-chinaldinsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 4-[x-Sulfo-2-äthoxy-phenyl]-2-styryl-chinolin (S. 411) mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Bromwasserstoffsäure (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3039; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1142). — Gelbrote Nadeln. F: 243—245° (Zers.) (BE., BA., J.). Fast unlöslich in Wasser (BE., BA., J.; Hö. Fa.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 4-[2-Oxy-phenyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 139) (BE., BA., J.; Hö. Fa.). Liefert bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid einen roten Farbstoff, der sich in Alkohol mit starker Fluorescenz löst (BE., BA., J.). Gibt mit konz. Mineralsäuren gelbe, gut krystallisierende Salze (BE., BA., J.).

4. ***4-[3-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(2), 4-[3-Oxy-phenyl]-chinaldinsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Hellgelb. F: ca. 235° (Zers.) (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3043; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1141). Fast unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 4-[3-Oxy-phenyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 139).

5. ***4-[4-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(2), 4-[4-Oxy-phenyl]-chinaldinsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 4-[x-Sulfo-4-methoxy-phenyl]-2-styryl-chinolin (S. 412) mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung und nachfolgendem Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Bromwasserstoffsäure (BESTHORN, JAEGLÉ, *B.* **27**, 912; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1140). — Gelbe Nadeln aus (Wasser). F: 234—235° (Zers.). Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 4-[4-Oxy-phenyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 139). Liefert bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid einen roten Farbstoff, der auf Zusatz von Alkohol mit Fluorescenz in Lösung geht.

6. ***3-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. Steigert die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (NICOLAIER, DOHRN, *Deutsches Archiv f. klin. Medizin* **93**, 346).

7. ***6-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4-stündigem Kochen von p-Amino-phenol mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd in absol. Alkohol (DOEBNER, FETTBACK, *A.* **281**, 11; CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 99). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder besser aus Nitrobenzol). Krystallisiert aus verd. Salzsäure mit 1 H_2O (D., F.). Zersetzt sich bei ca. 300°, ohne zu schmelzen (CL., BR.). 4,4 g lösen sich in 1 l siedendem absolutem Alkohol (CL., BR.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und heißem Eisessig, unlöslich in Benzol, Petroläther und Chloroform (D., F.). — Liefert bei der Destillation 6-Oxy-2-phenyl-chinolin (Bd. XXI, S. 137)

(D., F.). — $Cu(C_{16}H_{10}O_3N)_2$. Gelbgrünlicher Niederschlag (D., F.; CL., B.). — $HO\cdot CuC_{16}H_{10}O_3N$. Grüner Niederschlag (CL., BR.). — $AgC_{16}H_{10}O_3N$. Grauweißer, voluminöser Niederschlag. Ist lichtempfindlich (CL., BR.). — $Ca(C_{16}H_{10}O_3N)_2$. Rötlichgelbe Krystalle (D., F.). — $Pb(C_{16}H_{10}O_3N)_2 + 2H_2O$. Hellbrauner Niederschlag (D., F.). — $C_{16}H_{11}O_3N + HCl$. Hellgelbe Nadeln (CL., B.).

6-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure, 2-Phenyl-chininsäure $C_{17}H_{13}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Benzaldehyd mit p-Anisidin und Brenztraubensäure in absol. Alkohol (DOEBNER, *A.* **249**, 105). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 237° (D.). Löst sich in siedendem absolutem Alkohol zu 2,2% (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 106). Unlöslich in Wasser (D.). Die alkoh. Lösung fluoresciert blau (D.). — Liefert beim Erhitzen 6-Methoxy-2-phenyl-chinolin (D.). — $NaC_{17}H_{12}O_3N + 6H_2O$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 230°, ohne zu schmelzen; verwittert an der Luft (CL., BR., *A.* **282**, 91). — $AgC_{17}H_{12}O_3N$. Schwer löslicher Niederschlag (D.). — $Cu(C_{17}H_{12}O_3N)_2 + 2H_2O$. Grüner, krystallinischer Niederschlag. Kaum löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Ammoniak mit blaugrüner Farbe (CL., BR., *A.* **282**, 92). — $C_{17}H_{13}O_3N + 3HCl$. Gelbe Nadeln (CL., BR., *A.* **282**, 92). — $2C_{17}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (D.).

6-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-methylester, 6-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure-methylester $C_{17}H_{13}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 6-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure mit Methyljodid auf 80—100° (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 106). — Krystalle. F: 148°.

6-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-methylester, 6-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure-methylester $C_{18}H_{15}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 6-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure mit Methyljodid auf 80—100° (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 106). — Krystalle. F: 111°.

6-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester, 6-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure-äthylester $C_{19}H_{17}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 106). — Krystalle. F: 105°.

6-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 6-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure-methylbetains $C_{17}H_{15}O_4N = (HO)(CH_3)NC_9H_4(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2H$. — Chlorid $C_{17}H_{14}O_3N\cdot Cl$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 6-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-chlormethylat mit ca. 8 Tln. rauchender Salzsäure auf 230—235° (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 103). Grüne Krystalle (aus Salzsäure). F: 248°. Leicht löslich in Wasser unter hydrolytischer Spaltung.

Anhydrid, 6-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure-methylbetain $C_{17}H_{13}O_3N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_9H_4(C_6H_5)(OH)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Beim Behandeln von 6-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-chlormethylat (s. o.) mit feuchtem Silberoxyd (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 104). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 243°. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe, die beim Erwärmen über Rot in Dunkelbraun übergeht.

6-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 6-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure-methylbetains $C_{18}H_{17}O_4N = (HO)(CH_3)NC_9H_4(C_6H_5)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Jodid entsteht bei $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von 2-Phenyl-chininsäure (s. o.) mit wenig überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 135° bis 136° (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 85). — Das Chlorid gibt beim Kochen in Wasser 6-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure-methylbetain (s. u.). — Chlorid $C_{18}H_{16}O_3N\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{18}H_{16}O_3N\cdot I$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 216°. Leicht löslich in heißem Wasser und siedendem Alkohol.

Anhydrid, 6-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure-methylbetain $C_{18}H_{15}O_3N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_9H_4(C_6H_5)(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Beim Behandeln von 6-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-jodmethylat (s. o.) mit feuchtem Silberoxyd (CLAUS, BRANDT, *A.* **282**, 87). — Gelbe Säulen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei 218° (Schwärzung). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Äther und Benzol. Löslich in Alkalilaugen.

8. ***7-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 7-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure und m-Aminophenol in Alkohol (BORSCHE, *B.* **41**, 3889). — Gelbliches Krystallpulver (aus verd. Salzsäure). F: 333—334°. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. 1 g löst sich in ca. 500 cm³ 2n-Salzsäure. Leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Beim Schmelzen entsteht 7-Oxy-2-phenyl-chinolin (Bd. XXI, S. 137).

CO_2H / $HO\cdot$ / N / $\cdot C_6H_5$

9. ***8-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von o-Amino-phenol mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd in absol. Alkohol (DOEBNER, FETTBACK, *A.* **281**, 7). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 247°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, löslich in Äther, schwer löslich in Chloroform, Petroläther und Benzol. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 8-Oxy-2-phenyl-chinolin (Bd. XXI, S. 137). — $Cu(C_{16}H_{10}O_3N)_2 + H_2O$. Braunschwarzes Pulver. — $AgC_{16}H_{10}O_3N$. Niederschlag. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. — $Ca(C_{16}H_{10}O_3N)_2$. Blaßgelber Niederschlag.

(Formel: Chinolinring mit CO_2H in 4, C_6H_5 in 2, HO in 8)

8-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{17}H_{13}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure und o-Anisidin in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (DOEBNER, *A.* **249**, 107). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. Unlöslich in Wasser und Äther. Löst sich in Mineralsäuren mit gelber Farbe. Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach grün. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 8-Methoxy-2-phenyl-chinolin (Bd. XXI, S. 137). — $AgC_{17}H_{12}O_3N$. Pulver. — $Pb(C_{17}H_{12}O_3N)_2 + H_2O$. Schwer löslicher Niederschlag. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

10. ***2-[2-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Oxy-phenyl]-cinchoninsäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man vermischt unter Abkühlen die alkoh. Lösungen von Brenztraubensäure, Salicylaldehyd und Anilin und erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbad (DOEBNER, *A.* **249**, 99). — Braungelbe Nadeln (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 238°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, weniger leicht in Äther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 2-[2-Oxy-phenyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 138). — $AgC_{16}H_{10}O_3N$. Hellgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $2C_{16}H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln.

(Formel: Chinolinring mit CO_2H in 4, $C_6H_4\cdot OH$ in 2)

11. ***2-Oxy-3-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Oxy-3-phenyl-cinchoninsäure, 3-Phenyl-carbostyril-carbonsäure-(4)*** (Isaphensäure) $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B* Aus Isatin (Bd. XXI, S. 432) beim Erhitzen mit Phenylessigsäure und entwässertem Natriumacetat auf 200—220° (GYSAE, *B.* **26**, 2484; vgl. BORSCHE, JACOBS, *B.* **47** [1914], 354, 357) oder bei längerem Erhitzen mit Phenylessigsäureanhydrid auf 180° (HÜBNER, *B.* **41**, 483). — Blättchen (aus Eisessig). F: 291° (H.), 294—296° (G.; B., J.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Eisessig, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (G.; H.). — Beim Erhitzen auf 320—330° entsteht 2-Oxy-3-phenyl-chinolin (Bd. XXI, S. 138) (H.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge 3-Phenyl-3.4-dihydro-carbostyril-carbonsäure-(4) (S. 321) (G.). Bei gelindem Erwärmen mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und Eintragen des Reaktionsprodukts in Wasser erhält man 2-Chlor-3-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (S. 105) (G.; B., J.). Mit überschüssigem Thionylchlorid entsteht bei 100° 2-Oxy-3-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-chlorid (s. u.), bei 180° 2-Chlor-3-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-chlorid (S. 105) (H.). Liefert bei Einw. von Brom in Eisessig Brom-isaphensäure (S. 248) (G.). — $AgC_{16}H_{10}O_3N + H_2O$. Krystalle (aus Wasser + wenig Silbernitrat) (H.).

(Formel: Chinolinring mit CO_2H in 4, C_6H_5 in 3, OH in 2)

Methylester $C_{17}H_{13}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz beim Kochen mit Methyljodid in Benzol oder aus dem Chlorid (s. u.) beim Behandeln mit Methanol (HÜBNER, *B.* **41**, 484). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 258—259°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Chlorid $C_{16}H_{10}O_2NCl = NC_9H_4(C_6H_5)(OH)\cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid auf 100° (HÜBNER, *B.* **41**, 484). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 234°.

Amid $C_{16}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_4(C_6H_5)(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die Chloroform-Lösung des Säurechlorids (HÜBNER, *B.* **41**, 485). — Krystalle (aus Alkohol). F: 296—298°.

Anilid $C_{22}H_{16}O_2N_2 = NC_9H_4(C_6H_5)(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen des Säurechlorids mit Anilin in Chloroform (HÜBNER, *B.* **41**, 485). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 313°.

Hydrazid $C_{16}H_{13}O_2N_3 = NC_9H_4(C_6H_5)(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln der Chloroform-Lösung des Säurechlorids mit 50%igem Hydrazinhydrat (HÜBNER, *B.* **41**, 485). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 298°. Ist nur in heißem Alkohol löslich.

x-Brom-[2-oxy-3-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)] (Bromisaphensäure) $C_{16}H_{10}O_3NBr$. *B.* Beim Behandeln von Isaphensäure (S. 247) mit Brom in Eisessig (GYSAE, *B.* **26**, 2484). — Krystalle. F: oberhalb 310°.

12. ***1-Oxy-3-[2-carboxy-phenyl]-isochinolin, 3-[2-Carboxy-phenyl]-isocarbostyril, 2-[1-Oxy-isochinolyl-(3)]-benzoesäure*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel; s. S. 321.

13. ***1-Oxy-3-phenyl-isochinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 3-Phenyl-4-cyan-isocarbostyril $C_{16}H_{10}ON_2 = NC_9H_4(C_6H_5)(OH)\cdot CN$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 3-Phenyl-4-cyan-isocumarin (Bd. XVIII, S. 444) mit alkoh. Ammoniak auf 180° (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **25**, 3573; Höchster Farbw., D. R. P. 69138; *Frdl.* **3**, 968). — Nadeln. F: 285° (G., POSNER, *B.* **27**, 832 Anm.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (G., N.).

1-Oxy-3-[3-nitro-phenyl]-isochinolin-carbonsäure-(4)-nitril, 3-[3-Nitro-phenyl]-4-cyan-isocarbostyril $C_{16}H_9O_3N_3 = NC_9H_4(C_6H_4\cdot NO_2)(OH)\cdot CN$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 3-[3-Nitro-phenyl]-4-cyan-isocumarin (Bd. XVIII, S. 444) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf ca. 100° (HARPER, *B.* **29**, 2545). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 315°. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in warmem Eisessig und siedendem Nitrobenzol. — Wird beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid nicht verändert. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure + Eisessig auf 180° entsteht 1-Oxy-3-[3-nitro-phenyl]-isochinolin (Bd. XXI, S. 140).

2. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{13}O_3N$.

1. ***4-Oxy-6-methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{17}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von β-p-Tolylimino-benzylmalonsäure-diäthylester (Bd. XII, S. 973) auf ca. 160°; man verseift den Ester durch Kochen mit Kalilauge (JUST, *B.* **19**, 1542). — Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in heißem Eisessig und in Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen auf 250° 4-Oxy-6-methyl-2-phenyl-chinolin (Bd. XXI, S. 143).

Äthylester $C_{19}H_{17}O_3N = NC_9H_3(CH_3)(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. oben bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 236° (JUST, *B.* **19**, 1542). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf ca. 150° entsteht 4-Oxy-6-methyl-2-phenyl-chinolin (Bd. XXI, S. 143). — Chloroplatinat. Rote Prismen (aus Alkohol).

2. ***4-Oxy-8-methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)*** $C_{17}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{19}H_{17}O_3N = NC_9H_3(CH_3)(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-o-Tolylimino-benzylmalonsäure-diäthylester (Bd. XII, S. 825) auf 170° (JUST, *B.* **19**, 1545). — F: 208,5°.

3. ***1-Oxy-3-p-tolyl-isochinolin-carbonsäure-(4), 3-p-Tolyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)*** $C_{17}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 3-p-Tolyl-4-cyan-isocarbostyril $C_{17}H_{12}ON_2 = NC_9H_4(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von 3-p-Tolyl-4-cyan-isocumarin (Bd. XVIII, S. 445) mit alkoh. Ammoniak auf 100° (HARPER, *B.* **29**, 2549). — Farblose Nadeln (GYR, *B.* **40**, 1208). F: 290—292° (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 170—180° 3-p-Tolyl-isocarbostyril (Bd. XXI, S. 144).

3. 4-[2-Oxy-3(oder 4)-äthyl-4(oder 3)-carboxy-phenyl]-chinolin, 3(oder 6)-Oxy-2-äthyl-4(oder 5)-[chinolyl-(4)]-benzoesäure[1]) $C_{18}H_{15}O_3N$, Formel I oder II.

4-[2-Methoxy-3(oder 4)-äthyl-4(oder 3)-carboxy-phenyl]-chinolin, Methylätherapocinchensäure[1]) $C_{19}H_{17}O_3N = NC_9H_6\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von schwefelsaurem Apocinchen-methyläther (Bd. XXI, S. 147) mit verd. Salpetersäure

[1]) s. die Fußnote auf S. 244.

(COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **18**, 2383). — Krystalle (aus Alkohol). F: 233—234°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren.

4-[2-Äthoxy-3 (oder 4)-äthyl-4 (oder 3)-carboxy-phenyl]-chinolin, Äthylätherapocinchensäure[1] $C_{20}H_{19}O_3N = NC_9H_6\cdot C_6H_2(O\cdot C_2H_5)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen aus schwefelsaurem Apocinchen-äthyläther (Bd. XXI, S. 148) beim Kochen mit verd. Salpetersäure (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **18**, 2384) oder mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (KOE., *J. pr.* [2] **61**, 24). — Wasserfreie Nadeln (aus starkem Alkohol), Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 124—126°, wasserfrei bei 161° bis 162° (Co., KOE., *B.* **18**, 2384), 163—164° (Co., KOE., *B.* **20**, 2680). Leicht löslich in Alkohol, kaum in Wasser (Co., KOE., *B.* **18**, 2384). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° oder bei längerem Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) erhält man Homapocinchen (Bd. XXI, S. 146) (Co., KOE., *B.* **18**, 2385; **20**, 2682). — Salze: Co., KOE., *B.* **20**, 2681. — $AgC_{20}H_{18}O_3N$. Krystalle. — $2C_{20}H_{19}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe bis orangefarbene Nadeln.

l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_3N$.

1. 6-Oxy-2.4-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-2.4-diphenyl-nicotinsäure $C_{18}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{20}H_{17}O_3N = NC_5H(C_6H_5)_2(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt 4.6-Diphenyl-pyron-(2)-carbonsäure-(5)-äthylester (Bd. XVIII, S. 447) mit alkoh. Ammoniak, setzt die entstandene Ammoniak-Additionsverbindung mit Silbernitrat um, behandelt das erhaltene Silbersalz $AgC_{20}H_{18}O_4N$ mit Äthyljodid und destilliert das rote Reaktionsprodukt im Vakuum (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 414). — Prismen (aus Alkohol). F: 210°. Kp_{10}: 300—315° (geringe Zersetzung). Schwer löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Kalilauge, unlöslich in Salzsäure. — Die alkoh. Lösung zeigt auf Zusatz von Eisenchlorid eine gelblichrote Farbe.

2. 2-Methyl-6-phenyl-4-[4-oxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Methyl-6-phenyl-4-[4-oxy-phenyl]-nicotinsäure $C_{19}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

2-Methyl-6-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 2-Methyl-6-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-3-cyan-pyridin $C_{20}H_{16}ON_2 = NC_5H(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von Diacetonitril (Bd. III, S. 660) mit Anisalacetophenon (Bd. VIII, S. 192) in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (v. MEYER, *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 529). — Nadeln. F: 157°.

m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_3N$.

Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{13}O_3N$.

1. ***2-[3-Oxy-acridyl-(9)]-benzoesäure*** $C_{20}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[3-Anilino-acridyl-(9)]-benzoesäure (Syst. No. 3439) mit 20%iger Salzsäure auf 250° (BESTHORN, CURTMAN, *B.* **24**, 2048). — Braune Nadeln. F: oberhalb 250°. — Gibt mit Mineralsäuren Salze, die beim Kochen mit Wasser hydrolysiert werden. Die Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser mit grünlicher Fluorescenz.

2. ***2-[2-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure*** („o-Oxyphenyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{20}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Salicylaldehyd mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (DOEBNER, *B.* **27**, 2029). — Krystalle. F: 226°. — Gibt beim Erhitzen 2-[2-Oxy-phenyl]-5.6-benzochinolin (Bd. XXI, S. 157). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

---

[1]) s. die Fußnote auf S. 241.

3. *2-[4-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure* $C_{20}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

2-[4-Methoxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Methoxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure („Anisyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{21}H_{15}O_3N = NC_{13}H_7(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anisaldehyd, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin bei 3-stdg. Erhitzen in Alkohol (DOEBNER, *B.* 27, 2029). — Prismen. F: 283°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen 2-[4-Methoxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin (Bd. XXI, S. 157).

n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-31}O_3N$.

1. **2.6-Diphenyl-4-[4-oxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Diphenyl-4-[4-oxy-phenyl]-nicotinsäure** $C_{24}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

2.6-Diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 2.6-Diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-3-cyan-pyridin $C_{25}H_{18}ON_2 = NC_5H(C_6H_5)_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von Anisalacetophenon mit Benzoacetodinitril (Bd. X, S. 681) in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (v. MEYER, *C.* 1908 II, 594; *J. pr.* [2] 78, 530). — Nadeln. F: 181°.

2. **2-Phenyl-4-[4-oxy-phenyl]-6-p-tolyl-pyridin-carbonsäure-(5), 6-Phenyl-4-[4-oxy-phenyl]-2-p-tolyl-nicotinsäure** $C_{25}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

2-Phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-6-p-tolyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 2-Phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-6-p-tolyl-5-cyan-pyridin $C_{26}H_{20}ON_2 = NC_5H(C_6H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von Anisalacetophenon mit p-Toluacetodinitril (Bd. X, S. 704) bei Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (v. MEYER, *C.* 1908 II, 594; *J. pr.* [2] 78, 530.) — Nadeln. F: 195°.

2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N$.

2.3-Dioxy-nortropan-carbonsäure-(2), Nortropandiol-(2.3)-carbonsäure-(2) $C_8H_{13}O_4N$, Formel I.

2.3-Dioxy-tropan-carbonsäure-(2), Tropandiol-(2.3)-carbonsäure-(2), „Dioxy-anhydroekgonin" („Dihydroxyanhydroekgonin") $C_9H_{15}O_4N$, Formel II. Zur Konstitution vgl. die im Artikel Anhydroekgonin (S. 31) angegebene Literatur. — *B.* Durch Oxydation von Anhydroekgonin mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung in der Kälte; zur Reinigung stellt man das salzsaure Salz dar, führt es durch Erwärmen in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Chlorwasserstoff in den Methylester über und verseift diesen durch Kochen mit Wasser (EINHORN, RASSOW, *B.* 25, 1395). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 280°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Methanol, unlöslich in absol. Alkohol und Äther. — $C_9H_{15}O_4N + HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 251°.

2.3-Dioxy-tropan-carbonsäure-(2)-methylester, Tropandiol-(2.3)-carbonsäure-(2)-methylester $C_{10}H_{17}O_4N = CH_3\cdot NC_7H_9(OH)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Äther). F: 138—139°; sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther (EI., R., *B.* 25, 1396). — $2C_{10}H_{17}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210°.

O-Benzoylderivat $C_{17}H_{21}O_5N = CH_3\cdot NC_7H_9(OH)(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben dem O.O-Dibenzoylderivat beim Erwärmen von 2.3-Dioxy-tropan-carbonsäure-(2)-methylester mit Benzoylchlorid; man trennt mittels der Nitrate (Ei., R., *B.* **25**, 1397). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107—108°. — $C_{17}H_{21}O_5N + HCl$. F: 202—203° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — $C_{17}H_{21}O_5N + HNO_3$. Tafeln. F: 215—216°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{17}H_{21}O_5N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 172—173°. — $2C_{17}H_{21}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 207—208°.

O.O-Dibenzoylderivat $C_{24}H_{25}O_6N = CH_3\cdot NC_7H_9(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99—100°. Spaltet leicht Benzoesäure ab. — $C_{24}H_{25}O_6N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 280°. Schwer löslich in heißem Wasser. — $C_{24}H_{25}O_6N + HNO_3$. Nadeln. F: 189—190°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol.

2.3-Dioxy-tropan-carbonsäure-(2)-hydroxymethylat, Tropandiol-(2.3)-carbonsäure-(2)-hydroxymethylat, Ammoniumbase des „Dioxyanhydroekgoninmethylbetains" („Dihydroxyanhydroekgoninmethylbetains") $C_{10}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

H_2C——CH——$C(OH)\cdot CO_2H$
| $(CH_3)_2N\cdot OH$ $CH\cdot OH$
H_2C——CH——CH_2

— Jodid $C_{10}H_{18}O_4N\cdot I$. *B.* Aus Dioxyanhydroekgoninmethylbetain (s. u.) und Jodwasserstoffsäure (Willstätter, *B.* **32**, 1638). Tafeln. Zersetzt sich bei 255°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Anhydrid, „Dioxyanhydroekgoninmethylbetain" („Dihydroxyanhydroekgoninmethylbetain") $C_{10}H_{17}O_4N = (CH_3)_2\overset{+}{N}C_7H_9(OH)_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Dioxy-tropan-carbonsäure-(2)-methylester-jodmethylat mit frisch gefälltem Silberoxyd (Willstätter, *B.* **32**, 1638). — Schwach hygroskopische Tafeln und Pyramiden (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 260° und 270°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

2.3-Dioxy-tropan-[carbonsäure-(2)-methylester]-hydroxymethylat, Tropandiol-(2.3)-[carbonsäure-(2)-methylester]-hydroxymethylat $C_{11}H_{21}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_9(OH)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{20}O_4N\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 2.3-Dioxy-tropan-carbonsäure-(2)-methylester in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur (Willstätter, *B.* **32**, 1638). Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Methanol). F: 205—206° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Methanol, schwer in Alkohol. Beständig gegen Erhitzen mit Wasser und Alkalilaugen. Geht beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in Dioxyanhydroekgoninmethylbetain (s. o.) über.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_5O_4N$.

1. *4.5-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4.5-Dioxy-picolinsäure* bezw. *5-Oxy-4-oxo-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), 5-Oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2)* $C_6H_5O_4N$, Formel I bezw. II, ***Komenaminsäure.*** *B.* Beim Kochen von Komensäure (Bd. XVIII, S. 461) mit überschüssigem Ammoniak (How, *A.* **80**, 91; H. Meyer, *M.* **26**, 1325) oder beim Erhitzen von saurem komensaurem Ammonium im Rohr auf 199° (How, *A.* **80**, 70, 91). Beim Erhitzen von 6-Brom-komensäure mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150° (Reibstein, *J. pr.* [2] **24**, 285). Beim Kochen von Mekonsäure (Bd. XVIII, S. 503) mit überschüssigem Ammoniak (How, *A.* **80**, 92 Anm.; **83**, 353).

I. (OH; HO; N; CO_2H) II. (O; HO; N; H; CO_2H)

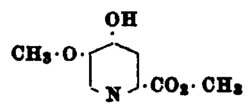
Blättchen mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 262° (Zers.) (Meyer, *M.* **26**, 1325). Unlöslich in Äther (Tuschnowa-Philippowa, *Ar. Pth.* **51**, 187), löslich in heißem verdünntem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und absol. Alkohol (How., *A.* **80**, 93). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}4\times10^{-4}$ (Peratoner, Palazzo, *C.* **1905** II, 678; *G.* **36** I, 13). Leicht löslich in Ammoniak, Alkalien und konz. Mineralsäuren (H., *A.* **80**, 93, 94). — Spaltet sich beim Erhitzen auf 270° in Kohlendioxyd und 3.4-Dioxy-pyridin (Peratoner, Tamburello, *C.* **1905** II, 681; *G.* **36** I, 56). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure 4.5.6-Trioxy-pyridin-carbonsäure-(2) und viel Oxalsäure (Ost, *J. pr.* [2] **27**, 266, 269; vgl. Mey.). Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Pyridin (Lieben, Haitinger, *B.* **16**, 1263). Beim Erhitzen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler und Behandeln des mit Eiswasser gefällten Reaktionsprodukts mit Zinn und Salzsäure erhält man 4.5-Dioxy-2-methyl-pyridin (Ost; Bellmann, *J. pr.* [2] **29**, 14; vgl. a. Yabuta, *Soc.* **125** [1924], 577). Erhitzt man Komenaminsäure mit 3—5 Mol Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid im Rohr auf 200°

bis 230°, so entsteht neben 4.5-Dichlor-2-trichlormethyl-pyridin und 4.5.6-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin ein Reaktionsgemisch, aus dem sich 4-Chlor-5-oxy-picolinsäure und eine Verbindung $C_8H_8O_4NCl$ (s. u.) isolieren lassen; verläuft die Reaktion bei 250°, so erhält man nur 4.5-Dichlor-2-trichlormethyl-pyridin und 4.5.6-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin (B.; vgl. Ost; Graf, *J. pr.* [2] **133** [1932], 38, 39). Letztere Verbindung wird fast ausschließlich erhalten, wenn man Komenaminsäure mit 6—7 Mol Phosphorpentachlorid auf 280—290° erhitzt (Ost). Komenaminsäure liefert beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Wasser Oxalsäure und in geringer Menge 3-Brom-4.5.6-trioxy-pyridin-carbonsäure-(2) (Ost). Wird von salpetriger Säure in Gegenwart von Wasser vollständig zersetzt; leitet man dagegen nitrose Gase in eine Suspension von Komenaminsäure in Eisessig, so läßt sich neben Oxalsäure in geringer Menge Tetraoxopiperazin $HN<{CO\cdot CO \atop CO\cdot CO}>NH$ (Syst. No. 3628) isolieren (Ost, Mente, *B.* **19**, 3228; vgl. de Mouilpied, Rule, *Soc.* **91**, 176). Beim Erwärmen mit Salpetersäure entstehen Blausäure und Oxalsäure (Ost). Komenaminsäure zerfällt beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren, am schnellsten mit konz. Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 270° in Kohlendioxyd und 3.4-Dioxy-pyridin (Ost). Bei der trocknen Destillation des Ammionumsalzes im Kohlendioxyd-Strom unter vermindertem Druck bildet sich Oxykomazin $C_{10}H_7ON_3$ (s. u.) (Krippendorff, *J. pr.* [2] **32**, 153). Komenaminsäure wird beim Kochen mit Alkalien nicht angegriffen; beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd tritt bei hoher Temperatur Zersetzung unter Bildung von Dicyan ein (Ost). Die Einw. von Diazomethan in Äther führt zur Bildung von 4-Oxy-5-methoxy-picolinsäure-methylester (Mey.). — Verhalten im tierischen Organismus: Tu.-Ph. — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrisalzen eine purpurne bis violette Färbung (H., *A.* **80**, 93; Tu.-Ph.). Mit Alkalinitrit-Lösung entsteht keine Blaufärbung (Unterschied von Citrazinsäure) (Behrmann, A. W. Hofmann, *B.* **17**, 2694). — $NH_4C_6H_4O_4N$ (bei 100°). Nadeln. Löslich in heißem Wasser (H., *A.* **80**, 94). — $Ba(C_6H_4O_4N)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser) (H., *A.* **80**, 95; Tu.-Ph.). — $BaC_6H_3O_4N + H_2O$. Unlöslich in heißem Wasser (H., *A.* **80**, 95; vgl. Ost).

Oxykomazin $C_{10}H_7ON_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation von komenaminsaurem Ammonium im Kohlendioxyd-Strom unter vermindertem Druck (Krippendorff, *J. pr.* [2] **32**, 153). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: ca. 360° (vorher Gelbfärbung). Sublimiert teilweise unzersetzt in farblosen Prismen. Fast unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. 1 l Wasser löst bei 20° ca. 0,035 g. Leichter löslich in Alkohol mit gelber Farbe und schwach blauvioletter Fluorescenz. Sehr leicht löslich in Säuren; die verdünnte saure Lösung fluoresciert hellgrün, die konzentrierte saure Lösung azurblau. Schwer löslich in wäßr. Ammoniak. Löst sich in Alkalilaugen mit hellgelber Farbe und bläulicher Fluorescenz und wird durch Kohlendioxyd aus diesen Lösungen gefällt. — Einw. von Kaliumpermanganat: K. Liefert beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure ein gegen 214° schmelzendes Amino-oxy-pyridin (Syst. No. 3420) und Piperidin. Zersetzt sich bei der Einw. von Natriumamalgam in heißer saurer Lösung unter Bildung von Ammoniak. Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 230° nicht angegriffen. Ohne Einw. sind auch konzentrierte oder rauchende Salpetersäure, Königswasser, salpetrige Säure und konz. Kalilauge in der Wärme. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd tritt Zersetzung ein. — Wirkt auf den tierischen Organismus giftig (Gaule, *J. pr.* [2] **32**, 158). — $AgC_{10}H_6ON_3$. Schwefelgelbe Prismen. Unlöslich in Wasser und kaltem Ammoniak, schwer löslich in heißem Ammoniak. — $C_{10}H_7ON_3 + 2HCl$. Hellgelbe Prismen (aus Wasser). Schmilzt gegen 265°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — $C_{10}H_7ON_3 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Gelbe Tafeln. Schmilzt wasserfrei bei 295°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{10}H_7ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_8H_8O_4NCl$ („Chlorkyaminsäure"). *B.* Man erhitzt Komenaminsäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 220—230°, extrahiert das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser, kocht die wäßr. Lösung bis zur vollkommenen Abscheidung der 4-Chlor-5-oxy-picolinsäure, dampft das Filtrat mit konz. Ammoniak ein, löst den Niederschlag in Salzsäure, dampft ein, extrahiert den Rückstand mit absol. Alkohol und verjagt den Alkohol (Bellmann, *J. pr.* [2] **29**, 2, 3, 10, 11, 13). — Blättchen mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 186°. Nicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Leicht löslich in Salzsäure. Die wäßr. Lösung reagiert fast neutral. Eisenchlorid erzeugt eine violette Färbung, die sofort in Dunkelblau übergeht. — $AgC_8H_7O_4NCl$. Pulver. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Ba(C_8H_7O_4NCl)_2 + 8H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4-Oxy-5-methoxy-pyridin-carbonsäure-(2)-methylester, 4-Oxy-5-methoxy-picolinsäure-methylester $C_8H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Komenaminsäure und Diazomethan in Äther (H. Meyer, *M.* **26**, 1328). — Krystalle. Schmilzt unscharf bei 118°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.



4.5-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2)-äthylester, 4.5-Dioxy-picolinsäure-äthylester $C_8H_9O_4N = NC_5H_2(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von Komenaminsäure in absol. Alkohol (How, *Edinburgh new philos. Journ.* [2] **1**, 221, 223; *J.* **1855**, 495; REIBSTEIN, *J. pr.* [2] **24**, 284). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 205° (R.). Schwer löslich in absol. Alkohol und kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser (H.). Leicht löslich in Mineralsäuren (H.) sowie in kaltem wäßrigem Ammoniak (R.). — Einw. von Essigsäureanhydrid liefert beim Erwärmen ein O-Acetylderivat, bei längerem Kochen das O.O-Diacetylderivat (OST, *J. pr.* [2] **29**, 59), beim Erhitzen auf 220° in geringer Menge eine Verbindung $C_8H_7O_3N$ [Prismen (aus Alkohol); F: 261°; fast unlöslich in Wasser] (O., *J. pr.* [2] **27**, 270). — $Ba(C_8H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (R.). Wird bei Einw. von heißem Wasser allmählich unter Bildung von komenaminsaurem Barium zerlegt (R.). — $C_8H_9O_4N + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Wird durch warmes Wasser zersetzt (H.).

O-Acetylderivat $C_{10}H_{11}O_5N = NC_5H_2(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4.5-Dioxy-picolinsäure-äthylester mit Essigsäureanhydrid (OST, *J. pr.* [2] **29**, 59). — Krystalle (aus Chloroform). F: 152°. Ziemlich schwer löslich. — Spaltet bei der Einw. von Wasser oder Alkohol schon in der Kälte Essigsäure ab.

O.O-Diacetylderivat $C_{12}H_{13}O_6N = NC_5H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von 4.5-Dioxy-picolinsäure-äthylester mit Essigsäureanhydrid (OST, *J. pr.* [2] **29**, 59). — Krystalle (aus Chloroform). F: 38°. Sehr leicht löslich. — Spaltet bei der Einw. von Wasser oder Alkohol schon in der Kälte Essigsäure ab.

O.O-Dibenzoylderivat $C_{22}H_{17}O_6N = NC_5H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.5-Dioxy-picolinsäure-äthylester mit Benzoylchlorid und etwas Chloroform (OST, *J. pr.* [2] **29**, 60). — Prismen (aus Chloroform). F: 101—102°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol.

2. ***4.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4.6-Dioxy-picolinsäure*** $C_6H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 4.6-Diäthoxy-picolinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (SEDGWICK, COLLIE, *Soc.* **67**, 410). — Krystalle (aus Jodwasserstoffsäure). F: 270—273° (korr.) (Zers.). — $AgC_6H_4O_4N$. Unlöslich in Wasser. Färbt sich beim Erhitzen braun.

OH; HO· N ·CO_2H

4.6-Diäthoxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4.6-Diäthoxy-picolinsäure $C_{10}H_{13}O_4N = NC_5H_2(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von 4.6-Dichlor-picolinsäure mit Natriumäthylat-Lösung (S., C., *Soc.* **67**, 409). — Krystalle (aus Alkohol und Wasser). F: 93—95°. — $NaC_{10}H_{12}O_4N + 2H_2O$.

3. ***2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-nicotinsäure*** $C_6H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Äthylesters mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 423). — Nadeln. Schmilzt im Rohr unter Zersetzung bei 197—198°. — Die Lösung in Ammoniak färbt sich an der Luft bald blau. Gibt mit konz. Kaliumnitrit-Lösung keine Färbung. Gibt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung.

·CO_2H; HO· N ·OH

Äthylester $C_8H_9O_4N = NC_5H_2(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 2.6-Dioxy-nicotinsäureamid bei der Einw. von bei 0° gesättigtem wäßrigem Ammoniak auf Isoaconitsäure-triäthylester (Bd. II, S. 848) in der Kälte (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 419, 420). Beim Kochen von 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-monoäthylester mit Wasser (ERRERA, *G.* **27** II, 406; **28** I, 273; *B.* **31**, 1245; vgl. GUTHZEIT, *B.* **32**, 781). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Aceton). F: 179° (Zers.) (E.), 183° (G., L.). Schwer löslich in Äther, kaltem Aceton (G., L.), Benzol und Wasser, leichter in Alkohol (E.). Schwer löslich in verd. Säuren, Ammoniak und Natronlauge (G., L.). — Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid im Rohr auf 250—260° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis erhält man 2.6-Dichlor-nicotinsäure (G., L.). Wird durch konz. Schwefelsäure zu 2.6-Dioxy-nicotinsäure verseift (G., L.). Liefert beim Kochen mit überschüssiger Alkalilauge 2.6-Dioxy-pyridin (E.). Beim Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid und Versetzen der Schmelze mit Wasser erhält man eine rote Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak blau fluoresciert (G., L.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung (G., L.). — $NH_4C_8H_8O_4N$. Hellgelbes Pulver. F: ca. 215°; unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform; löslich in konz. Säuren (G., L.). Spaltet beim Kochen mit Alkalien Ammoniak ab (G., L.). — $NaC_8H_8O_4N$. Krystallpulver. Schwer löslich (E.). — $AgC_8H_8O_4N$. Pulver. Ziemlich lichtbeständig (G., L.).

6-Oxy-2-äthoxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 6-Oxy-2-äthoxy-nicotinsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des 2.6-Dioxy-nicotinsäure-äthylesters mit Äthyljodid in Äther auf dem Wasserbad (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 422). — Krystalle (aus Petroläther). F: 66—67°. Leicht löslich in allen indifferenten Lösungsmitteln außer in Wasser. — Wird von Natriumcarbonat nicht angegriffen. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine hellgelbrote Färbung.

2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-amid, 2.6-Dioxy-nicotinsäure-amid $C_6H_6O_3N_2 = NC_5H_2(OH)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben 2.6-Dioxy-nicotinsäure-äthylester bei der Einw. von bei 0° gesättigtem wäßrigem Ammoniak auf Isoaconitsäure-triäthylester in der Kälte (G., L., *J. pr.* [2] **58**, 427). — F: 206° (Zers.). — Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung.

4.5-Dichlor-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 4.5-Dichlor-2.6-dioxy-nicotinsäure-äthylester $C_8H_7O_4NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester in konz. Salzsäure mit Chlor (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 286). — Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 248°. Schwer löslich in heißem Alkohol. Gibt mit Phenylhydrazin ein in Alkohol leicht lösliches Additionsprodukt. — Liefert mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotviolette Färbung.

5-Brom-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 5-Brom-2.6-dioxy-nicotinsäure-äthylester $C_8H_8O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Bromwasser auf 2.6-Dioxy-nicotinsäure-äthylester (ERRERA, *G.* **27** II, 408; **28** I, 273; *B.* **31**, 1245; vgl. a. GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] **58**, 425). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (E.; vgl. G., L.).

4. ***4.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(3), 4.6-Dioxy-nicotinsäure*** $C_6H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei kurzem Kochen des Äthylesters mit Kalilauge (ERRERA, *G.* **28** I, 489; *B.* **31**, 1686). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 310°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 190—200° 2.4-Dioxy-pyridin.

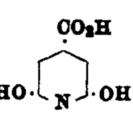
Äthylester $C_8H_9O_4N = NC_5H_2(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol Acetondicarbonsäurediäthylester mit 1 Mol Orthoameisensäuretriäthylester und 2 Mol Essigsäureanhydrid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (E., *G.* **28** I, 482, 484, 487; *B.* **31**, 1683, 1684, 1685). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Benzol). F: 213° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol. Leicht löslich in konz. Säuren und verd. Alkalilauge. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 190—200° 2.4-Dioxy-pyridin. Wird von überschüssigem Hydroxylamin in der Wärme nicht angegriffen. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. — $Ba(C_8H_8O_4N)_2 + 6H_2O$. Krystallinisch. Wird bei 150° wasserfrei. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser.

O-Acetylderivat $C_{10}H_{11}O_5N = NC_5H_2(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dioxy-nicotinsäure-äthylester mit Essigsäureanhydrid (E., *G.* **28** I, 488; *B.* **31**, 1686). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. — Wird von kochendem Wasser langsam verseift.

5-Brom-4.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Brom-4.6-dioxy-nicotinsäure $C_6H_4O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln des Äthylesters mit Alkalilauge (E., *G.* **28** I, 490; *B.* **31**, 1687). — Krystallpulver (aus Alkohol). Verkohlt bei ca. 250°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Äthylester $C_8H_8O_4NBr = NC_5HBr(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Bromwasser auf 4.6-Dioxy-nicotinsäure-äthylester (E., *G.* **28**, 489; *B.* **31**, 1686). — Nadeln (aus Alkohol), die sich am Licht gelb färben. Zersetzt sich bei ca. 225°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Benzol.

5. ***2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Dioxy-isonicotinsäure, Citrazinsäure*** $C_6H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Aconitsäure-trimethylester (Bd. II, S. 852) bei der Einw. von wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak (SCHNEIDER, *B.* **21**, 670, 671; vgl. dazu



Ruhemann, *B.* 21, 1247). Beim Kochen von α-Cyan-aconitsäure-triäthylester (Bd. II, S. 876) mit methylalkoholischer Kalilauge (Rogerson, Thorpe, *Soc.* 89, 640). Bei 3-stündigem Erhitzen von Diammoniumcitrat auf 130° (Easterfield, Sell, *Soc.* 65, 29). Beim Erhitzen von Citronensäuretrimethylester mit Ammoniak im Rohr (Ea., Sell, *Soc.* 61, 1009; vgl. Behrmann, A. W. Hofmann, *B.* 17, 2688). Aus dem leicht verseifbaren Citronensäuremonoamid (Bd. III, S. 569), aus Citronensäurediamid oder aus Citronensäuretriamid beim Erwärmen mit 70—75%iger Schwefelsäure auf ca. 130° (Behr., Hof.) oder mit Ammoniak (D: 0,88) im Rohr auf 120—130° (Ea., Sell, *Soc.* 61, 1009). Beim Erhitzen von α.β-Anhydroaconitsäure (Bd. XVIII, S. 463) mit Ammoniak (D: 0,88) im Rohr auf 120° (Ea., Sell, *Soc.* 61, 1011). Aus O-Acetyl-anhydrocitronensäure (Bd. XVIII, S. 539) beim Erhitzen mit Ammoniak (D: 0,88) im Rohr auf 120—130° (Ea., Sell, *Soc.* 61, 1008). Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-isonicotinsäure mit Natriumhydroxyd und etwas Wasser auf ca. 170° (Sell, Dootson, *Soc.* 71, 1075). Aus 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester beim Kochen mit konz. Salzsäure (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* 77, 250) oder mit verd. Natronlauge (Rogerson, Thorpe, *Soc.* 89, 640).

Mikroskopische Platten (aus konz. Salzsäure). Verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen (Behrmann, Hofmann, *B.* 17, 2689). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in den übrigen neutralen Lösungsmitteln (Behr., Hof.). Schwer löslich in heißer konzentrierter Salzsäure und warmer konzentrierter Schwefelsäure (Behr., Hof.). Leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung (Behr., Hof.). Die alkal. Lösungen fluorescieren blau (Easterfield, Sell, *Soc.* 61, 1008; 63, 1038; Baker, Baly, *Soc.* 91, 1130). Absorptionsspektrum in Natronlauge: Baker, Baly. — Citrazinsäure liefert beim Kochen mit Zinn und Salzsäure Tricarballylsäure (Behr., Hof.). Beim Einleiten von Chlor in eine wäßrige Suspension von Citrazinsäure bei höchstens 50° entsteht 3.3.5-Trichlor-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4) (Trichlorcitrazinsäure; S. 330) (Sell, Ea., *Soc.* 63, 1041). Citrazinsäure liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler oder im Rohr auf 170° die Chloride der 6-Chlor-2-oxy-isonicotinsäure, 2.6-Dichlor-isonicotinsäure und Tetrachlorisonicotinsäure sowie 2.6-Dichlor-4-trichlormethylpyridin (Sell, Dootson, *Soc.* 71, 1069; vgl. Behr., Hof.). Erhitzt man Citrazinsäure mit 3 Tln. Phosphoroxychlorid 4 Stunden im Rohr auf 210°, so läßt sich aus dem Reaktionsprodukt 2.6-Dichlor-isonicotinsäure in guter Ausbeute isolieren (Bittner, *B.* 35, 2933). Bei der Einw. von Brom auf Citrazinsäure in essigsaurer Lösung entsteht Tribromcitrazinsäure (Sell, Ea., *Soc.* 63, 1042). Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in eine wäßr. Suspension von Citrazinsäure entsteht eine Verbindung $C_6H_4O_5N_2$ (Nitrosocitrazinsäure?) (s. u.) (Sell, Ea., *Soc.* 63, 1046; vgl. Sell, Jackson, *Soc.* 75, 508). Citrazinsäure liefert beim Erwärmen mit einer verdünnten, schwefelsäurehaltigen Lösung von 1/2 Mol Kaliumnitrit (unter Blaufärbung der Lösung) die Verbindung $C_{10}H_6O_6N_2$ (S. 256); bei Anwendung von überschüssigem Kaliumnitrit entsteht (unter Gelbfärbung der Lösung) die Verbindung $C_{12}H_4O_{10}N_4$ (S. 256) (Sell, Ea., *Soc.* 63, 1043, 1045, 1049; vgl. Sell, Jack., *Soc.* 75, 508, 514; Behr., Hof.). Leitet man Stickoxyd [aus Kupfer und Salpetersäure (D: 1,2)] unter Luftzutritt durch eine wäßr. Suspension von Citrazinsäure, so bilden sich die Verbindung $C_{12}H_4O_{10}N_4$ und eine in gelben Blättchen mit 1 H_2O krystallisierende Verbindung $C_6H_4O_5N_2$ (Sell, Ea., *Soc.* 63, 1045; vgl. Sell, Jack., *Soc.* 75, 508). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) unter starker Kühlung bilden sich Dinitrocitrazinsäure (S. 258) und 5-Nitro-2.3.4.6-tetraoxo-piperidin (?) (Bd. XXI, S. 571) (Sell, Ea., *Soc.* 65, 832). Citrazinsäure liefert bei kurzem Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 110—120° die Verbindung $C_{10}H_8O_{16}N_2S_2$ (S. 257); diese läßt sich auch aus dem aus Citrazinsäure und Chlorsulfonsäure erhaltenen Reaktionsgemisch isolieren (Sell, Ea., *Soc.* 65, 834). Citrazinsäure zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° in CO_2, Ammoniak und Aconitsäure (Guthzeit, Dressel, *A.* 262, 123; Rogerson, Thorpe, *Soc.* 89, 640). Bleibt beim Kochen mit konz. Alkalien unverändert; beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entstehen Kaliumcyanid und Oxalsäure (Behr., Hof.). Citrazinsäure reagiert mit Chloroform und Natriumhydroxyd in der Wärme unter Bildung von 2.6-Dioxy-3-formyl-isonicotinsäure (Syst. No. 3372) (Sell, *Soc.* 69, 1448). Citrazinsäure kuppelt mit Diazobenzol in alkal. Lösung zu 3-Benzolazo-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3448) (Sell, Ea., *Soc.* 63, 1042). — Die ammoniakalische Lösung der Citrazinsäure färbt sich bei Luftzutritt tief blau (Behr., Hof.; Ea., Sell, *Soc.* 65, 29). Über die Blaufärbung mit Kaliumnitrit-Lösung s. o. Citrazinsäure gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung (Unterschied von Komenaminsäure) (Behr., Hof.). — Salze: Sell, Ea., *Soc.* 63, 1040. — $NH_4C_6H_4O_4N + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser. — $(NH_4)_2C_6H_3O_4N + H_2O$. Krystalle. — $NaC_6H_4O_4N + 2H_2O$. Krystallinisch. Schwer löslich. — $Na_2C_6H_3O_4N$ (im Vakuum getrocknet). Leicht löslich in Wasser. — $K_2C_6H_3O_4N$ (bei 100°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_6H_4O_5N_2$, vielleicht Nitrosocitrazinsäure $NC_5H(NO)(OH)_2\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. Sell, Jackson,

Soc. **75**, 508, 513. — *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) in eine wäßr. Suspension von Citrazinsäure (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* **63**, 1046). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Alkohol). Explosiv; sehr unbeständig (S., EA.). Leicht löslich in Alkohol (S., EA.). — Liefert bei der Einw. von nitrosen Gasen oder von Salpetersäure die Verbindung $C_{12}H_4O_{10}N_4$ (s. u.) (S., EA.; S., J.). Beim Behandeln mit warmer verdünnter Schwefelsäure oder mit Schwefelwasserstoff entsteht die Verbindung $C_{10}H_6O_6N_2$ (s. u.) (S., EA.; vgl. S., J.). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (S., J.).

Acetylderivat $C_8H_6O_6N_2 = C_5H_2O_3N_2(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Nitrosocitrazinsäure mit Acetylchlorid und etwas Essigsäureanhydrid (S., J., *Soc.* **75**, 513). — Krystalle. Explosiv.

Verbindung $C_{12}H_4O_{10}N_4$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. S., J., *Soc.* **75**, 508, 514. — Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (S., J.). — *B.* Aus Citrazinsäure beim Erwärmen mit überschüssigem Kaliumnitrit in verd. Schwefelsäure oder beim Einleiten von Stickoxyd [aus Kupfer und Salpetersäure (D: 1,2)] in die wäßr. Suspension bei Luftzutritt (S., EASTERFIELD, *Soc.* **63**, 1045, 1046). Aus Nitrosocitrazinsäure bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) oder von Salpetersäure (S., EA.; S., J.). — Schwefelgelbe Nadeln mit $8H_2O$. Explosiv (S., EA.; S., J.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (S., EA.). Fast unlöslich in konz. Salzsäure (S., EA.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und nachfolgender Luftoxydation die Verbindung $C_{10}H_6O_6N_2$ (s. u.) (S., EA.; S., J.). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (S., J.). — $(NH_4)_2C_{12}H_2O_{10}N_4$. Krystalle. Schwer löslich (S., EA.). — Hydroxylaminsalz $2HO\cdot NH_2 + C_{12}H_4O_{10}N_4$. Goldgelbe Nadeln (S., J.). — $K_2C_{12}H_2O_{10}N_4$. Citronengelbe Krystalle. Schwer löslich (S., EA.). — $Ag_2C_{12}H_2O_{10}N_4 + 4H_2O$. Gelbe Tafeln (S., EA.). — $Ag_4C_{12}O_{10}N_4$. Schwefelgelbes, explosives Pulver (S., EA.).

Verbindung $C_{10}H_6O_6N_2$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. SELL, JACKSON, *Soc.* **75**, 509, 512. — *B.* Aus Citrazinsäure beim Erwärmen mit $^1/_2$ Mol Kaliumnitrit in verd. Schwefelsäure (S., EASTERFIELD, *Soc.* **63**, 1044). Aus Nitrosocitrazinsäure beim Behandeln mit warmer verdünnter Schwefelsäure oder mit Schwefelwasserstoff (S., EA., *Soc.* **63**, 1047). Aus der Verbindung $C_{12}H_4O_{10}N_4$ durch Erwärmen mit Zinnchlorür und nachfolgender Oxydation mit Luft (S., EA., *Soc.* **63**, 1049; S., J.). — Bronzegrüne Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (S., EA., *Soc.* **63**, 1044). Löslich in Alkalilauge mit intensiv blauer Farbe (S., EA., *Soc.* **63**, 1044). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure die Verbindung $C_{10}H_4O_6N_2$ (s. u.) (S., EA., *Soc.* **63**, 1048; S., J.). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (S., J.) oder bei 24-stündiger Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure (S., EA., *Soc.* **65**, 830) entsteht die Verbindung $C_{10}H_8O_6N_2$ (s. u.). Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas farblosem Phosphor bildet sich Hexan-$\alpha.\gamma.\delta.\zeta$-tetracarbonsäure (S., EA., *Soc.* **65**, 829; S., J.). Bei kurzem Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 100° entsteht die Verbindung $C_{10}H_4O_5N_2Cl_2$ (S. 257) (S., J.).

Diacetylderivat $C_{14}H_{10}O_8N_2 = C_{10}H_4O_4N_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_6O_6N_2$ mit Essigsäureanhydrid (SELL, JACKSON, *Soc.* **63**, 1048). — Blättchen.

Tetrabenzoylderivat $C_{38}H_{22}O_{10}N_2 = C_{10}H_2O_2N_2(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_4$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_6O_6N_2$ mit Benzoylchlorid (S., J., *Soc.* **75**, 509, 515). — Dunkelbraune Platten. Schwer löslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

Verbindung $C_{10}H_4O_6N_2$, vielleicht 6.6′-Dioxy-2.5.2′.5′-tetraoxo-2.5.2′.5′-tetrahydro-dipyridyl-(3.3′) $[NC_5H(OH)(:O)_2-]_2$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. S., J., *Soc.* **75**, 511, 512. — *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{10}H_6O_6N_2$ mit Salpetersäure (S., EA., *Soc.* **63**, 1048; S., J.). — Goldgelb. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (S., EA.; S., J.). Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure (S., J.). — Wird von schwefliger Säure oder Hydrochinon wieder zu der Verbindung $C_{10}H_6O_6N_2$ reduziert (S., EA.; S., J.).

Dioxim $C_{10}H_6O_6N_4 = C_{10}H_4O_4N_2(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{10}H_4O_6N_2$ und überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in konz. Salzsäure (S., J., *Soc.* **75**, 511, 516). — Blutrot.

Disemicarbazon $C_{12}H_{10}O_6N_8 = C_{10}H_4O_4N_2(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{10}H_4O_6N_2$ und salzsaurem Semicarbazid in Salzsäure (S., J., *Soc.* **75**, 511, 516). — Grünlichgelbe Nadeln.

Verbindung $C_{10}H_8O_6N_2$, vielleicht 2.5.6.2′.5′.6′-Hexaoxy-dipyridyl-(3.3′) $[NC_5H(OH)_3-]_2$. Zur Konstitution vgl. S., J., *Soc.* **75**, 511, 512. — *B.* Aus der Verbindung $C_{10}H_6O_6N_2$ beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (S., J., *Soc.* **75**, 511, 516) oder bei 24-stündiger Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure (S., EA., *Soc.* **65**, 830). — Gelbliche Nadeln mit $1H_2O$. — Färbt sich an der Luft schnell rot (S., EA.). Liefert bei der Einw. von Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, die Verbindung $C_{10}H_6O_6N_2$ zurück (S., J.). — Hydrochlorid. Nadeln (S., J.). — $C_{10}H_8O_6N_2 + 2HI + H_2O$. Krystalle (aus konz. Jodwasserstoffsäure). Hygroskopisch; wird durch Wasser zersetzt (S., EA.).

Hexabenzoylderivat $C_{52}H_{32}O_{12}N_2 = C_{10}H_2N_2(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_6$. *B.* Beim Kochen des Hydrochlorids der Verbindung $C_{10}H_8O_6N_2$ mit Benzoylchlorid (S., J., *Soc.* 75, 511, 516). — Krystallinisch. F: 185°.

Verbindung $C_{10}H_4O_3N_2Cl_2$, vielleicht **5.5'-Dichlor-6.6'-dioxy-2.2'-oxido-dipyridyl-(3.3')** $NC_5HCl(OH)<_O>(HO)C_5HClN$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. S., J., *Soc.* 75, 512, 517. — *B.* Bei kurzem Erhitzen der Verbindung $C_{10}H_8O_6N_2$ mit Chlorsulfonsäure auf 100° (S., J., *Soc.* 75, 517). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. — $Na_2C_{10}H_2O_3N_2Cl_2 + 3H_2O$. Krystalle.

Diacetylderivat $C_{14}H_8O_5N_2Cl_2 = C_{10}H_2ON_2Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{10}H_4O_3N_2Cl_2$ und siedendem Essigsäureanhydrid (S., J., *Soc.* 75, 518). — Blättchen.

Dibenzoylderivat $C_{24}H_{12}O_5N_2Cl_2 = C_{10}H_2ON_2Cl_2(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_4O_3N_2Cl_2$ mit Benzoylchlorid (S., J., *Soc.* 75, 512, 518). — Nadeln.

Verbindung $C_{10}H_6O_{12}N_2S_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Citrazinsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 110—120° (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* 65, 834). Aus Citrazinsäure und Chlorsulfonsäure (S., EA.). — $Na_6C_{10}O_{12}N_2S_2 + 10H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich. — $K_6C_{10}O_{12}N_2S_2$ (bei 150°). — $Ag_6C_{10}O_{12}N_2S_2$.

2.6-Diacetoxy-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Diacetoxy-isonicotinsäure, O.O-Diacetyl-citrazinsäure $C_{10}H_9O_6N = NC_5H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Citrazinsäure und Essigsäureanhydrid in der Wärme (BEHRMANN, A. W. HOFMANN, *B.* 17, 2691). — Krystallinisch. Wird durch Wasser oder Alkohol leicht verseift.

2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(4)-methylester, Citrazinsäure-methylester $C_7H_7O_4N = NC_5H_2(OH)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von Citrazinsäure in Methanol (B., H., *B.* 17, 2690). — Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 220°. Sublimiert teilweise unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren gefällt.

2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(4)-äthylester, Citrazinsäure-äthylester $C_8H_9O_4N = NC_5H_2(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Citrazinsäure-methylester (B., H., *B.* 17, 2691). — Gleicht dem Methylester (B., H.). Absorptionsspektrum in neutraler und alkalischer Lösung: BAKER, BALY, *Soc.* 91, 1131.

2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(4)-amid, Citrazinsäure-amid $C_6H_6O_3N_2 = NC_5H_2(OH)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Aconitsäure-triäthylester bei längerer Einw. von wäßr. Ammoniak (RUHEMANN, *B.* 20, 3368; LOVÉN, *B.* 22, 3054 Anm.). Beim Erhitzen von wasserfreier Citronensäure mit überschüssigem Harnstoff auf 155—160° (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* 63, 1037). Bei längerer Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf Acetylcitronensäure-triäthylester (RUHEMANN, *Soc.* 51, 405; *B.* 20, 803). Beim Erhitzen von Citrazinsäure-äthylester mit konz. Ammoniak im Rohr auf 120—130° (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* 65, 29). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser; löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure; leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge (R., *Soc.* 51, 405, 406; *B.* 20, 803, 804). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung 2.6-Dioxy-4-oxymethyl-pyridin (Citrazinalkohol) (Bd. XXI, S. 198) und α.α'-Bis-[2.6-dioxy-pyridyl-(4)]-äthylenglykol (Syst. No. 3554) (EA., S., *Soc.* 65, 29). Beim Sättigen einer Lösung von Citrazinsäure-amid in konz. Salzsäure mit Chlor bildet sich 3.3.5-Trichlor-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4)-amid (S. 330); analog verläuft die Reaktion mit Brom (R., *B.* 20, 3369, 3370). Citrazinsäure-amid wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200—220° vollkommen zersetzt; beim Erhitzen im offenen Gefäß erhält man Citrazinsäure (R., *Soc.* 51, 407; *B.* 20, 805). Diese bildet sich auch beim Erwärmen mit überschüssiger Alkalilauge auf dem Wasserbad (S., EA., *Soc.* 63, 1038). Beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr auf 150° entsteht Aconitsäure (R., *B.* 27, 1271). — Färbt sich mit warmer wäßriger Kaliumnitrit-Lösung erst nach Zusatz von Mineralsäuren blau (R., *B.* 21, 1247). — $NH_4C_6H_5O_3N_2$. Gelbe Krystalle (S., EA., *Soc.* 63, 1039; 65, 29). — $NaC_6H_5O_3N_2 + 2H_2O$. Krystalle (S., EA., *Soc.* 63, 1039). — $KC_6H_5O_3N_2$ (im Vakuum getrocknet). Nadeln (S., EA., *Soc.* 63, 1039). — $Ba(C_6H_5O_3N_2)_2 + 6H_2O$. Verliert bei 100° $4H_2O$ (S., EA., *Soc.* 63, 1037; vgl. R., *Soc.* 51, 406; *B.* 20, 804). — **Salz der Citrazinsäure** $C_6H_6O_3N_2 + C_6H_5O_4N$. Nadeln (S., EA., *Soc.* 63, 1038).

O.O-Diacetylderivat $C_{10}H_{10}O_5N_2 = NC_5H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Citrazinsäure-amid mit Essigsäureanhydrid (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* 63, 1038). — Prismen (aus Alkohol). F: 183—185° (Zers.).

Halogenderivate der Citrazinsäure vom Typus $\begin{matrix} HlgC:C(CO_2H)\cdot C(Hlg)_2 \\ OC—NH—CO \end{matrix}$, s. S. 330.

3.5-Dinitro-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(4), 3.5-Dinitro-2.6-dioxy-isonicotinsäure, Dinitrocitrazinsäure $C_6H_3O_8N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Nitro-2.3.4.6-tetraoxo-piperidin(?) bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Citrazinsäure unter starker Kühlung (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* 65, 831, 833). — Gelbe Nadeln mit 2 H_2O (aus Eisessig). Verpufft bei 115—120°. Schwer löslich in Benzol und Petroläther, leicht in Alkohol und Wasser.

2.6-Dimercapto-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Dimercapto-isonicotinsäure $C_6H_5O_2NS_2 = NC_5H_2(SH)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-isonicotinsäure mit konzentrierter alkoholischer Kaliumhydrosulfid-Lösung im Rohr auf 135° (BITTNER, *B.* 35, 2935). — Rötlichgelbe Nadeln. F: 230°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Oxydation mit rauchender Salpetersäure: B. — $K_2C_6H_3O_2NS_2 + \frac{1}{2} C_2H_6O$. Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Gibt den Krystallalkohol bei 110° nicht ab. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Methylester $C_7H_7O_2NS_2 = NC_5H_2(SH)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 2.6-Dimercapto-isonicotinsäure in Methanol (B., *B.* 35, 2936). — Mikroskopische, zinnoberrote Nadeln von obstartigem, aber unangenehmem Geruch. F: 156°. Wird von Alkalilauge in der Kälte verseift.

2. Oxy-carbonsäuren $C_7H_7O_4N$.

1. ***4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2.4-Dioxy-6-methyl-nicotinsäure, γ.α'-Dioxy-α-picolin-β'-carbonsäure*** $C_7H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_9H_{11}O_4N = NC_5H(CH_3)(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, KOLLER, *B.* 58 [1925], 2124, 2126. — *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Malonsäurediäthylester mit 1 Mol β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) in Gegenwart von Natriumäthylat auf 140—150° (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* 31, 768, 769; vgl. a. KN., F., *B.* 31, 765). — F: 206—206,5° (KN., F.). Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer in heißem Wasser, kaltem Alkohol, Aceton und Benzol, leicht in heißem Alkohol, kaltem Eisessig und Chloroform (KN., F.). Leicht löslich in kalter konzentrierter Salzsäure und in Alkalilauge, löslich in Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak (KN., F.). — Liefert beim Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder mit 20%iger Salzsäure 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin (KN., F.). Bei der Einw. von überschüssigem Hydroxylamin in der Wärme entsteht 4.6-Bis-hydroxylamino-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3446) (KN., F.). — Gibt mit Eisenchlorid in verdünnter wäßriger oder alkoholischer Lösung eine goldgelbe, in konzentrierter essigsaurer oder salzsaurer Lösung eine blutrote Färbung (KN., F.). — $C_9H_{11}O_4N + HCl + 3H_2O$. F: 152° (bei raschem Erhitzen) (KN., F.). Wird durch Wasser in die Komponenten gespalten.

3-Brom-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester, 5-Brom-2.4-dioxy-6-methyl-nicotinsäure-äthylester, β-Brom-γ.α'-dioxy-α-picolin-β'-carbonsäure-äthylester $C_9H_{10}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Bromwasser auf 2.4-Dioxy-6-methyl-nicotinsäure-äthylester in konz. Salzsäure (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* 31, 770). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 245° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform in der Wärme, fast unlöslich in der Kälte. Unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Einw. von Bromwasser: KN., F.

2. ***2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4-methyl-nicotinsäure, α.α'-Dioxy-γ-picolin-β-carbonsäure*** $C_7H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_9H_{11}O_4N = NC_5H(CH_3)(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von β-Methyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester (Bd. II, S. 854) mit konz. Salzsäure (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 87, 1688). Beim Erhitzen des Diäthylester-amids der β-Methyl-α-carboxy-glutaconsäure (Bd. II, S. 853) auf 190° (R., TH.). — Prismen (aus Eisessig). F: 218°. Leicht löslich in konz. Salzsäure. Unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung, löslich in Alkalilauge. — Liefert mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung 2.6-Dioxo-5-oximino-4-methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 346). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, α.α'-Dioxy-β-cyan-γ-picolin (β-Methyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid) $C_7H_6O_2N_2 = NC_5H(CH_3)(OH)_2\cdot CN$. *B.* Aus Acetessigester, Cyanessigester und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (GUARESCHI, *Mem.*

Accad. Torino, cl. sci. fis., mat. e nat. [2] **46**, 11; *C.* **1896** I, 601; *B.* **29** Ref., 655). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). Verkohlt bei 300—304°, ohne zu schmelzen; fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol; farblos löslich in konz. Schwefelsäure (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 12, 13). Zuckerinversionsvermögen: TORRESE, *C.* **1907** I, 875. — Färbt sich an der Luft in feuchtem Zustand grün (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 11). Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff eine farblose, krystallinische Verbindung [vielleicht 5-Brom-2.6-dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril] (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 13). Beim Erhitzen mit Bromwasser entsteht zunächst eine violette, dann eine fuchsinrote Färbung (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 13). Beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure bildet sich 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin (GUA., *Atti Accad. Torino* **36**, 453; *C.* **1901** I, 822; vgl. GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 1074). — Gibt mit Eisenchlorid eine violette, mit warmer Kaliumnitrit-Lösung eine blaugrüne Färbung (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 13). — $NH_4C_7H_5O_2N_2$. Krystalle (aus Wasser). F: ca. 290—292° (Zers.). Leicht löslich in warmem, schwerer in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 14). — $NaC_7H_5O_2N_2 + 4H_2O$. Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Ist bei 130° wasserfrei (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 14). — $Cu(C_7H_5O_2N_2)_2 + 7H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Ist bei 130° krystallwasserfrei; schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser; färbt sich beim Erhitzen violett (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 17). — $Cu(C_7H_5O_2N_2)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Blauviolette Prismen (aus 10%igem Ammoniak). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in ca. 300 Tln. 10%igem Ammoniak bei 15°; verliert bei vorsichtigem Erhitzen auf 125° $2NH_3$ und $2H_2O$ und geht in das dunkelgrüne, in Wasser unlösliche Salz $Cu(C_7H_5O_2N_2)_2 + 2NH_3$ über (GUA., *Atti Accad. Torino* **32**, 193; *C.* **1897** I, 368). — $AgC_7H_5O_2N_2$ (im Vakuum). Prismen. Schwer löslich in Wasser (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 16). — $Ba(C_7H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Verliert im Vakuum das Krystallwasser (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 16). — $Ba(C_7H_5O_2N_2)_2 + 7H_2O$. Nadeln. Wird im Vakuum krystallwasserfrei; das wasserfreie Salz nimmt an der Luft $2H_2O$ auf (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 15).

Mit vorstehender Verbindung ist wahrscheinlich die in Bd. III, S. 797 aufgeführte Verbindung $C_7H_6O_2N_2$ identisch (vgl. hierzu GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino, cl. sci. fis., mat. e nat.* [2] **46**, 18; *C.* **1896** I, 602; *B.* **29** Ref., 655; *Atti Accad. Torino* **32**, 399; HELD, *Bl.* [3] **15**, 343).

3. ***2.6-Dioxy-3-methyl-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Dioxy-3-methyl-isonicotinsäure, α.α'-Dioxy-β-picolin-γ-carbonsäure, Methylcitrazinsäure*** $C_7H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von α-Methyl-α-cyan-aconitsäure-triäthylester (Bd. II, S. 879) oder von γ-Methyl-α-cyan aconitsäure-triäthylester (Bd. II, S. 879) mit alkoh. Kalilauge (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **89**, 643, 646). Beim Kochen von 2.6-Dioxy-5-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit wäßr. Kalilauge (R., TH.). — Prismen (aus konz. Salzsäure). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in heißem Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonat-Lösung. — Das Ammoniumsalz reduziert Silbernitrat-Lösung und gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine tief rotviolette Färbung.

CO_2H
CH_3
HO· N ·OH

O.O-Diacetylderivat $C_{11}H_{11}O_6N = NC_5H(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Methylcitrazinsäure mit Essigsäureanhydrid (R., TH., *Soc.* **89**, 644). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 165° (Zers.).

4. ***5.6-Dioxy-2 (oder 3)-methyl-pyridin-carbonsäure-(4), 5.6-Dioxy-2 (oder 3)-methyl-isonicotinsäure, α'.β'-Dioxy-α (oder β)-picolin-γ-carbonsäure*** $C_7H_7O_4N$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Äthylesters mit Alkalilauge (FEIST, *B.* **35**, 1553, 1554). — Blättchen mit $2H_2O$. F: 255° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Aceton und Chloroform. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und 5.6-Dioxy-2 (oder 3)-methyl-pyridin. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine braune, in wäßr. Lösung eine hellgrüne Färbung. — $KC_7H_6O_4N$. Krystallinisch. Zersetzt sich bei 283°. — $AgC_7H_6O_4N$. Flocken. In Wasser nicht unzersetzt löslich. — $Ba(C_7H_6O_4N)_2$. Pulver. Die wäßr. Lösung fluoresciert violett.

I. CO_2H; HO· ; HO· N ·CH_3
II. CO_2H; HO· ·CH_3; HO· N

Äthylester $C_9H_{11}O_4N = NC_5H(CH_3)(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben viel Oxamid und geringen Mengen eines Pyrrolderivats beim Einleiten von Ammoniak in ein Gemisch von 1 Mol Oxalessigester und 1 Mol Chloraceton in Äther (F., *B.* **35**, 1540, 1541, 1552). — Krystallinisch. F: 223°. Sublimiert unter partieller Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in Benzol und Aceton.

Löslich in Alkalilaugen, unlöslich in verd. Säuren. Gibt mit Eisenchlorid in sehr verdünnter wäßriger oder alkoholischer Lösung eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda in Rosa umschlägt.

Amid $C_7H_8O_3N_2 = NC_5H(CH_3)(OH)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5.6-Dioxy-2(oder 3)-methyl-isonicotinsäure-äthylester mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 120° (F., *B.* **35**, 1555). — Pulver. Zersetzt sich oberhalb 280°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Ammoniak. — Gibt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung.

3. Oxy-carbonsäuren $C_8H_9O_4N$.

1. ***5.6-Dioxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 5.6-Dioxy-2.4-dimethyl-nicotinsäure, α'.β'-Dioxy-α.γ-lutidin-β-carbonsäure*** $C_8H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

(Formel: Pyridinring mit CH_3, CO_2H, CH_3 und HO, HO)

Äthylester $C_{10}H_{13}O_4N = NC_5(CH_3)_2(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 5-Brom-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Kochen von Bromisodehydracetsäureäthylester (Bd. XVIII, S. 412) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (Feist, *B.* **26**, 757). — Krystalle (aus Wasser). F: 118°. Sublimiert leicht. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung.

2. ***2.6-Dioxy-4.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4.5-dimethyl-nicotinsäure, α.α'-Dioxy-β.γ-lutidin-β'-carbonsäure*** $C_8H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

(Formel: Pyridinring mit CH_3, CO_2H, OH, HO, CH_3)

Äthylester $C_{10}H_{13}O_4N = NC_5(CH_3)_2(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Einw. von konz. Schwefelsäure auf β.γ-Dimethyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester (Bd. II, S. 856) ohne Kühlung (Rogerson, Thorpe, *Soc.* **87**, 1701). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Löslich in konz. Säuren und in Alkalilauge, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösung. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 2.6-Dioxy-3.4-dimethyl-pyridin. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

2.6-Dioxy-4.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, α.α'-Dioxy-β'-cyan-β.γ-lutidin (α.β-Dimethyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid) $C_8H_8O_2N_2 = NC_5(CH_3)_2(OH)_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Cyanessigester auf α-Methyl-acetessigsäure-amid in Ammoniak (Guareschi, *Mem. Accad. Torino, cl. sci. fis., mat. e nat.* [2] **46**, 25; *C.* **1896** I, 603; *B.* **29** Ref., 655). — Krystalle. Schmilzt gegen 270—272° zu einer dunkelroten Flüssigkeit; zersetzt Carbonate (Gua., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 25). Zuckerinversionsvermögen: Torrese, *C.* **1907** I, 875. — Wird in feuchtem Zustand an der Luft rot (Gua., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 25). Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure 2.6-Dioxy-3.4-dimethyl-pyridin (Gua., *Mem. Accad. Torino* [2] **57**, 295; *C.* **1907** I, 459; vgl. Gibson, Simonsen, *Soc.* **1929**, 1074). — $NH_4C_8H_7O_2N_2$. Krystalle (aus Wasser) (Gua., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 26). — $NaC_8H_7O_2N_2$. Prismen. Löslich in kaltem Wasser. (Gua., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 26). — $Cu(C_8H_7O_2N_2)_2 + H_2O$ (bei 130°). Ziegelrot, krystallinisch (Gua., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 27). — $Cu(C_8H_7O_2N_2)_2 + 4NH_3 + 4H_2O$. Blauviolette Prismen (aus verd. Ammoniak). Verliert im Vakuum fast alles Krystallwasser und wenig Ammoniak (Gua., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 28; *Atti Accad. Torino* **32**, 197; *C.* **1897** I, 368). — $CuC_8H_6O_2N_2 + {}^1/_2$ oder 1 H_2O. Gelbbraune, bronzeglänzende Blättchen (Gua., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 27). — $AgC_8H_7O_2N_2$ (bei 130—135°). Prismen (Gua., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 27). — $Ba(C_8H_7O_2N_2)_2$ (bei 100—120°). Prismen. Löslich in warmem Wasser (Gua., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 26).

3. ***2.6-Dioxy-3.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Dioxy-3.5-dimethyl-isonicotinsäure, α.α'-Dioxy-β.β'-lutidin-γ-carbonsäure, Dimethylcitrazinsäure*** $C_8H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von α.γ-Dimethyl-α-cyan-aconitsäure-triäthylester (Bd. II, S. 879) mit methylalkoholischer Kalilauge (Rogerson, Thorpe, *Soc.* **89**, 648, 649). — Nadeln (aus Eisessig). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Eisessig. Unlöslich in Mineralsäuren, löslich in verd. Alkalilauge. — Gibt in verd. Alkohol mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung.

(Formel: Pyridinring mit CO_2H, CH_3, CH_3, OH, HO)

4. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{11}O_4N$.

1. ***β.γ-Dioxy-γ-[β-pyridyl]-buttersäure (?)*** $C_9H_{11}O_4N$ (?), s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-2.4-dibrom-3.5-dioxo-2-β-pyridyl-pyrrolidin (Dibromticonin; Syst. No. 3591) mit Zinkstaub in alkal. Lösung in der Wärme

(Formel: Pyridinring $\cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?))

(PINNER, *B.* **26**, 301, 302 Anm.). — Hygroskopische, harzige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. — $AgC_9H_{10}O_4N$. Niederschlag. — $Ba(C_9H_{10}O_4N)_2$. Harzige Masse.

2. ***2.6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-nicotinsäure*** $C_9H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

CH_3; C_2H_5; CO_2H; HO; N; OH

Äthylester $C_{11}H_{15}O_4N = NC_5(CH_3)(C_2H_5)(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Einw. von konz. Schwefelsäure auf β-Methyl-γ-äthyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester (Bd. II, S. 856) ohne Kühlung (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **87**, 1713). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Löslich in konz. Salzsäure und in Alkalilauge, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösung. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2.6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-pyridin. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

2.6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 2.6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-3-cyan-pyridin (β-Methyl-α-äthyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid) $C_9H_{10}O_2N_2 = NC_5(CH_3)(C_2H_5)(OH)_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Cyanessigester oder Cyanacetamid auf α-Äthyl-acetessigsäure-amid in Ammoniak (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino, cl. sci. fis., mat. e nat.* [2] **46**, 7; *C.* **1896** I, 602; *B.* **29** Ref., 656). — Nadeln (aus Wasser). F: 234—235° (Rotfärbung); sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 7). Zuckerinversionsvermögen: TORRESE, *C.* **1907** I, 875. — Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure 2.6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-pyridin (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **57**, 297; *C.* **1907** I, 459; vgl. GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 1074). — $NH_4C_9H_9O_2N_2$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 308—310° (Zers.) (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 8). — $Cu(C_9H_9O_2N_2)_2 + H_2O$ (bei 130°). Ziegelrot. Fast unlöslich in Wasser (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 9). — $Cu(C_9H_9O_2N_2)_2 + 4NH_3$. Blaue Krystalle (aus verd. Ammoniak). Unlöslich in Wasser. Verliert bei 180° $3NH_3$, den Rest nur unter Zersetzung (GUA., *Atti Accad. Torino* **32**, 200; *C.* **1897** I, 369). — $CuC_9H_8O_2N_2$. Grünlichgelbe Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **46**, 8).

3. ***2.6-Dioxy-5-methyl-4-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-5-methyl-4-äthyl-nicotinsäure*** $C_9H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

C_2H_5; CH_3; CO_2H; HO; N; OH

2.6-Dioxy-5-methyl-4-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 2.6-Dioxy-5-methyl-4-äthyl-3-cyan-pyridin (α-Methyl-β-äthyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid) $C_9H_{10}O_2N_2 = NC_5(CH_3)(C_2H_5)(OH)_2 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf α-Propionyl-propionsäure-äthylester und Zusatz von Cyanessigester zu dem Reaktionsgemisch (SABBATANI, *Atti Accad. Torino* **32**, 252, 253; *C.* **1897** I, 904). — Krystalle (aus Wasser), die sich an der Luft röten (S.). F: 261—262° (Zers.) (S.). Löslich in ca. 381 Tln. Wasser von 19° (S.). Zersetzt Carbonate (S.). Einfluß auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers: TORRESE, *C.* **1907** I, 875. — Liefert beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure (nicht rein erhaltenes) 2.6-Dioxy-3-methyl-4-äthyl-pyridin (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino, cl. sci. fis., mat. e nat.* [2] **57**, 298; *C.* **1907** I, 459; vgl. GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 1074). — Salze: S., *Atti Accad. Torino* **32**, 255. — $NH_4C_9H_9O_2N_2$. Krystalle (aus Wasser). — $NaC_9H_9O_2N_2$. Prismen (aus Wasser). Bräunt sich gegen 200°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_9H_9O_2N_2)_2 + 2(?)H_2O$. Rostrote Krystalle. Enthält bei 180° 1 H_2O. Unlöslich in Wasser. — $AgC_9H_9O_2N_2$ (bei 130°). Pulver. Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_9H_9O_2N_2)_2 + H_2O$. Krystalle. Verliert oberhalb 110° $^1/_2H_2O$; zersetzt sich gegen 200°.

5. 2.6-Dioxy-4-methyl-5-propyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4-methyl-5-propyl-nicotinsäure

$C_{10}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

CH_3; $C_2H_5 \cdot CH_2$; CO_2H; HO; N; OH

2.6-Dioxy-4-methyl-5-propyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 2.6-Dioxy-4-methyl-5-propyl-3-cyan-pyridin (β-Methyl-α-propyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid) $C_{10}H_{12}O_2N_2 = NC_5(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5)(OH)_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Cyanessigester auf α-Propyl-acetessigsäure-äthylester in Ammoniak oder bei der Einw. von Cyanacetamid auf α-Propyl-acetessigsäure-amid in Ammoniak (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino, cl. sci. fis., mat. e nat.* [2] **55**, 287, 288; *C.* **1905** II, 682). — Krystalle (aus Alkohol). F: 221—222° (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **55**, 287; *C.* **1905** II, 682). — Liefert beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure 2.6-Dioxy-4-methyl-3-propyl-pyridin (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **55**, 287; **57**, 301; *C.* **1905** II, 682; **1907** I, 459; vgl. GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 1074). Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine violette Färbung (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **55**, 287; *C.* **1905** II, 682). — $NH_4C_{10}H_{11}O_2N_2$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **55**, 287; *C.* **1905** II, 682).

6. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{15}O_4N$.

1. *2.6-Dioxy-4-methyl-5-butyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4-methyl-5-butyl-nicotinsäure* $C_{11}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

2.6-Dioxy-4-methyl-5-butyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 2.6-Dioxy-4-methyl-5-butyl-3-cyan-pyridin (*β*-Methyl-*α*-butyl-*γ*-cyan-glutaconsäure-imid) $C_{11}H_{14}O_2N_2 = NC_5(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(OH)_2 \cdot CN$. *B.* Aus *α*-Butyl-acetessigsäure-äthylester, Cyanessigester und Ammoniak (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino, cl. sci. fis., mat. e nat.* [2] **55**, 292; *C.* **1905** II, 683). — Ammoniumsalz. Krystalle (aus Wasser).

2. *2.6-Dioxy-4-methyl-5-isobutyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4-methyl-5-isobutyl-nicotinsäure* $C_{11}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

2.6-Dioxy-4-methyl-5-isobutyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 2.6-Dioxy-4-methyl-5-isobutyl-3-cyan-pyridin (*β*-Methyl-*α*-isobutyl-*γ*-cyan-glutaconsäure-imid) $C_{11}H_{14}O_2N_2 = NC_5(CH_3)[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2](OH)_2 \cdot CN$. *B.* Aus *α*-Isobutyl-acetessigsäure-äthylester, Cyanessigester und Ammoniak (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino, cl. sci. fis., mat. e nat.* [2] **55**, 289; *C.* **1905** II, 682). — $NH_4C_{11}H_{13}O_2N_2$. Krystalle (aus Wasser). — $Cu(C_{11}H_{13}O_2N_2)_2$. Gelbes Krystallpulver. — $CuC_{11}H_{12}O_2N_2$. Gelbes Krystallpulver.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_4N$.

Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{11}O_4N$.

1. *2.6-Dioxy-4-methyl-5-allyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4-methyl-5-allyl-nicotinsäure* $C_{10}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

2.6-Dioxy-4-methyl-5-allyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 2.6-Dioxy-4-methyl-5-allyl-3-cyan-pyridin (*β*-Methyl-*α*-allyl-*γ*-cyan-glutaconsäure-imid) $C_{10}H_{10}O_2N_2 = NC_5(CH_3)(CH_2 \cdot CH:CH_2)(OH)_2 \cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von *α*-Allyl-acetessigsäure-äthylester in wäßrig-ammoniakalischer Lösung mit Cyanessigester (GUARESCHI, *C.* **1905** II, 683). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 172—173° (G.). Färbt sich in wäßr. Lösung an der Luft violett (G.). Einfluß auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers: TORRESE, *C.* **1907** I, 875. — Einw. von konz. Schwefelsäure: G.

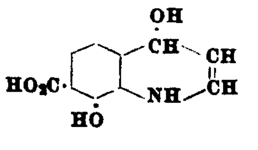
2. *6.7-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(1)* $C_{10}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{13}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_9H_7(O \cdot CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumchlorid (Bd. XXI, S. 170) und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (PYMAN, *Soc.* **95**, 1272). — Stäbchen (aus feuchtem Äther). F: 127—128° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in absol. Alkohol.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$.

4.8-Dioxy-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(7)

$C_{10}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.



1-Methyl-4.8-dioxy-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(7) $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot NC_9H_5(OH)_2 \cdot CO_2H$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 225.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_7O_4N$.

1. *2.4-Dioxy-chinolin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-carbostyril-carbonsäure-(3)* $C_{10}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

4-Oxy-2-äthoxy-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus 2-Nitro-benzoylmalonsäure-diäthylester bei der Einw. von Zink und Chlorwasserstoff in absolut-alkoholischer Lösung (BISCHOFF, *A.* **251**, 364). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107° (unkorr.). — Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Löst sich in Soda-Lösung mit rötlicher Farbe. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung.

2. *2.4-Dioxy-chinolin-carbonsäure-(6), 4-Oxy-carbostyril-carbonsäure-(6)* $C_{10}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_4N = NC_9H_4(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Acetamino-isophthalsäure-diäthylester mit Natrium in Toluol (Höchster Farbw., D. R. P. 102894; *C.* **1899** II, 462; *Frdl.* **5**, 667). — F: 300° (unscharf). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Soda-Lösung und konz. Salzsäure. — Gibt mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung eine rotgelbe Färbung. — Die Nitrosoverbindung zersetzt sich gegen 250°.

3. *6.7-Dioxy-isochinolin-carbonsäure-(1)* $C_{10}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6.7-Dimethoxy-isochinolin-carbonsäure-(1) mit konz. Jodwasserstoffsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* **8**, 522). — Hellgelbes Pulver. F: 221° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine violette, mit Eisensulfat eine gelbrote Färbung. — Die Salze sind gelb.

6.7-Dimethoxy-isochinolin-carbonsäure-(1) $C_{12}H_{11}O_4N = NC_9H_4(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* **9**, 781. — *B.* Bei der Oxydation von Papaverin (Bd. XXI, S. 220) mit überschüssiger 5%iger Kaliumpermanganat-Lösung (G., *M.* **6**, 963). — Gelbliche Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 205° (Zers.) (G., *M.* **8**, 519). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (G., *M.* **6**, 964). — Liefert beim Erhitzen auf 210° 6.7-Dimethoxy-isochinolin (G., *M.* **8**, 521). Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht 6.7-Dioxy-isochinolin-carbonsäure-(1) (G., *M.* **8**, 522). — Gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung (G., *M.* **8**, 520). — $C_{12}H_{11}O_4N + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (G., *M.* **8**, 520).

4. *1.4-Dioxy-isochinolin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-isocarbostyril-carbonsäure-(3)* $C_{10}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

Methylester $C_{11}H_9O_4N = NC_9H_4(OH)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalylglycin-äthylester (Bd. XXI, S. 481) mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 984; **35**, 2421). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221—222°. — 1 Tl. löst sich in ca. 100 Tln. siedendem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) oder mit Schwefelsäure 4-Oxy-isocarbostyril. — $NaC_{11}H_8O_4N$. Gelbes, hygroskopisches Krystallpulver.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_4N = NC_9H_4(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalylglycin-äthylester mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf 100° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 983). — Nadeln. F: 194°. Schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure 4-Oxy-isocarbostyril.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_9O_4N$.

1. *[2.7-Dioxy-chinolyl-(4)]-essigsäure, 7-Oxy-carbostyril-essigsäure-(4)* $C_{11}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [7-Amino-2-oxy-chinolyl-(4)]-essigsäure durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Kochen der Reaktions-Lösung (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3452). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 320° (Bräunung). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. In Natriumdicarbonat-Lösung mit blauer Fluorescenz löslich. — Spaltet beim Erhitzen Kohlendioxyd ab unter Bildung von 2.7-Dioxy-4-methyl-chinolin.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_4N = NC_9H_4(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der [2.7-Dioxy-chinolyl-(4)]-essigsäure (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3452). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 180° und schmilzt bei 204—205° unter geringer Gasentwicklung; die wiedererstarrte Substanz schmilzt bei erneutem Erhitzen erst über 220°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Löst sich in verd. Soda-Lösung mit blauer Fluorescenz.

2. ***6.7-Dioxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(5), 6.7-Dioxy-chinaldin-carbonsäure-(5)*** $C_{11}H_9O_4N$, Formel I.

7-Oxy-6-methoxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{12}H_{11}O_4N$, Formel II. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-3-acetonyl-mekonin (Bd. XVIII, S. 171) mit Zinn und Salzsäure, neben anderen Produkten (BOCK, *B.* **36**, 2211). — Rötlichgrau. F: 212°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — $2C_{12}H_{11}O_4N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Hellgelber amorpher Niederschlag. F: 168—170°.

3. ***1.4-Dioxy-7-methyl-isochinolin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-7-methyl-isocarbostyril-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

Methylester $C_{12}H_{11}O_4N = NC_9H_2(CH_3)(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Methyl-phthalyl]-glycinäthylester (Bd. XXI, S. 513) mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung auf 100° (FINDEKLEE, *B.* **38**, 3547). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Die alkoh. Lösung fluoresciert violettblau. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Kohlendioxyd-Abspaltung 1.4-Dioxy-7-methyl-isochinolin.

3. **α.β-Dioxy-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure, β-[Chinolyl-(2)]-glycerinsäure** $C_{12}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei langsamer Oxydation von β-[Chinolyl-(2)]-acrylsäure mit Kaliumpermanganat in verdünnter neutraler Lösung bei 0° (EINHORN, SHERMAN, *A.* **287**, 35). — Blättchen mit $3H_2O$ (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich zwischen 100° und 150°. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. — $Ba(C_{12}H_{10}O_4N)_2$. Pulver. Unlöslich in warmem Wasser. — $C_{12}H_{11}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. F: 174°.

Methylester $C_{13}H_{13}O_4N = NC_9H_6 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von β-[Chinolyl-(2)]-glycerinsäure (EINHORN, SHERMAN, *A.* **287**, 37). — Schuppen. F: 140—141°. Schwer löslich in Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_4N = NC_9H_6 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Benzol). F: 107—108° (EINHORN, SHERMAN, *A.* **287**, 37). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther.

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$.

1. **2.6-Dioxy-4-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4-phenyl-nicotinsäure** $C_{12}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{14}H_{13}O_4N = NC_5H(C_6H_5)(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Phenyl-β-propylen-α.α.γ-tricarbonsäure-triäthylester durch Einw. von alkoh. Ammoniak bei 100° (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 247). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 200°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung.

Nitril, 2.6-Dioxy-4-phenyl-3-cyan-pyridin (β-Phenyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid) $C_{12}H_8O_2N_2 = NC_5H(C_6H_5)(OH)_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Umsetzung von Benzoylessigsäureäthylester mit Cyanessigester und Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1896** I, 603; **1905** II, 685). —

Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: ca. 285° (Zers.) (G., *C.* 1905 II, 685). Ziemlich schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (G.). Einfluß auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers: TORRESE, *C.* 1907 I, 875. — Gibt beim Behandeln mit 60%/₀iger Schwefelsäure β-Phenyl-γ-cyan-vinylessigsäure (G., *C.* 1905 II, 685). — $NH_4C_{13}H_7O_2N_2$. Nadeln. Färbt sich an der Luft grün (G., *C.* 1905 II, 685). — $Cu(C_{13}H_7O_2N_2)_2 + 4NH_3$. Blauer, krystalliner Niederschlag (G., *C.* 1897 I, 369). Gibt bei 175—180° ca. $2NH_3$ ab. — $Ba(C_{13}H_7O_2N_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln (G., *C.* 1905 II, 685). Sehr leicht löslich in siedendem, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

2. **2.6-Dioxy-4-methyl-5-benzyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dioxy-4-methyl-5-benzyl-nicotinsäure** $C_{14}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

CH_3; $C_6H_5\cdot CH_2$; CO_2H; HO; N; OH

Nitril, 2.6-Dioxy-4-methyl-5-benzyl-3-cyan-pyridin (β-Methyl-α-benzyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid) $C_{14}H_{12}O_2N_2 = NC_5(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)_2\cdot CN$. *B.* In geringer Menge bei der Umsetzung von α-Benzyl-acetessigester (Bd. X, S. 710) mit Ammoniak und Cyanessigester (GUARESCHI, *C.* 1897 I, 369; 1905 II, 684). — Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 217—218° (G., *C.* 1905 II, 684). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt bei der Einw. von siedender 60%/₀iger Schwefelsäure β-Methyl-α-benzyl-γ-cyan-vinylessigsäure (G., *C.* 1905 II, 684). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. — $NH_4C_{14}H_{11}O_2N_2$. Nadeln. Löslich in kaltem Wasser (G., *C.* 1905 II, 684). — $Cu(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Violettblaue Nadeln (G., *C.* 1897 I, 369). Gibt bei 105—110° die Verbindung $Cu(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2 + 2NH_3$. — Silbersalz. Mikrokrystallinischer Niederschlag; sehr schwer löslich (G., *C.* 1905 II, 684). — $Mg(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2 + 9H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (G., *C.* 1905 II, 684). 1 g löst sich bei 14° in ca. 200 g Wasser.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$.

1.3-Dioxy-4-[2-carboxy-benzyl]-isochinolin, 3-Oxy-4-[2-carboxy-benzyl]-isocarbostyril bezw. **1.3-Dioxo-4-[2-carboxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, α-[2-Carboxy-benzyl]-homophthalsäure-imid** $C_{17}H_{13}O_4N$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 2.2′.α-Tricyan-dibenzyl (Bd. IX, S. 987) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,47) (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2493). — Nadeln (aus Eisessig).

I. $CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$; OH; N; OH II. $CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$; CH; CO; NH; CO

F: 242°. Fast unlöslich in Alkohol. — Bei der Einw. von Luftsauerstoff auf eine ammoniakalische Lösung entsteht das Ammoniumsalz des 1-Oxo-3-[2-carboxy-phenyl]-isochroman-carbonsäure-(3)-monoamids (Bd. XVIII, S. 499). Beim Erhitzen mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° erhält man α-Methyl-α-[2-carbomethoxy-benzyl]-homophthalsäure-methylimid und α-Methyl-α-[2-carboxy-benzyl]-homophthalsäure-imid. Beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid entsteht [1-Oxo-hydrinden]-[1′.3′-dioxo-1′.2′.3′.4′-tetrahydro-isochinolin]-spiran-(2.4′) (Bd. XXI, S. 570).

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_4N$.

2-[3.4-Dioxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3.4-Dioxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{20}H_{13}O_4N$, Formel III.

2-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure („Vanillyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{21}H_{15}O_4N$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von Vanillin mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (DOEBNER, *B.* 27, 2029). — Citronengelbe Prismen. F: 288°.

III. CO_2H; OH; N; OH IV. CO_2H; $O\cdot CH_3$; N; OH

3. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_5N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_5O_5N$.

1. *4.5.6-Trioxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4.5.6-Trioxy-picolinsäure, Oxykomenaminsäure* $C_6H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. PERATONER, *R. A. L.* [5] **11** I, 333; H. MEYER, *M.* **26**, 1328. — *B.* Durch Oxydation von 4.5-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2) mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (OST, *J. pr.* [2] **27**, 266). Durch Erhitzen von 6-Oxy-komensäure (Bd. XVIII, S. 540) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 150° (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] **24**, 290; O., *J. pr.* [2] **27**, 265). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser) (R.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther (R.). Die Lösung in Natronlauge fluoresciert blaugrün (O.). Leicht löslich in Säuren (R.). — Gibt bei der Oxydation mit absol. Salpetersäure in Äther Azoncarbonsäure (S. 345) (O.). Liefert in wäßr. Suspension bei der Einw. von Brom 3-Brom-4.5.6-trioxy-pyridin-carbonsäure-(2) (O.). Reagiert mit ammoniakalischer Bariumchlorid-Lösung bei Luftzutritt unter Bildung eines blauen Niederschlags (R.; O.). Beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge erhält man ein blaues Produkt, das sich in Wasser farblos löst (R.).

(Formel: Pyridinring mit OH, HO, HO, CO_2H)

3-Brom-4.5.6-trioxy-pyridin-carbonsäure-(2), 3-Brom-4.5.6-trioxy-picolinsäure $C_6H_4O_5NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Brom auf 4.5-Dioxy-picolinsäure oder besser auf 4.5.6-Trioxy-picolinsäure in wäßr. Suspension (OST, *J. pr.* [2] **27**, 266). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Reduziert Silbernitrat in wäßr. Lösung. — Gibt mit ammoniakalischer Bariumchlorid-Lösung einen farblosen Niederschlag, der sich an der Luft blaugrün färbt; mit Eisenchlorid-Lösung erhält man eine tiefblaue Färbung, die auf Zusatz von mehr Eisenchlorid in Grün und schließlich in Gelbrot übergeht.

(Formel: Pyridinring mit HO, HO, HO, Br, CO_2H)

2. *2.4.6-Trioxy-pyridin-carbonsäure-(3), 2.4.6-Trioxy-nicotinsäure* $C_6H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

(Formel: Pyridinring mit OH, CO_2H, HO, OH)

Äthylester $C_8H_9O_5N = NC_5H(OH)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von β-Oxo-α-cyan-glutarsäure-monoäthylester (Bd. III, S. 851) auf 147° (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1746). — Tafeln (aus Eisessig). Löslich in Säuren und Alkalien. — Geht beim Behandeln mit Kalilauge in 2.4.6-Trioxy-pyridin über. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

3. *5-Oxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)* $C_6H_5O_5N$ = $\begin{matrix} HC\text{———}C\cdot CO_2H \\ \| \qquad\quad \| \\ HO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$.

1-Phenyl-5-oxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3) $C_{12}H_9O_5N$ = $\begin{matrix} HC\text{————}C\cdot CO_2H \\ \| \qquad\qquad \| \\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-dicarbonsäure-(2.3), S. 342.

2. Oxy-carbonsäuren $C_7H_7O_5N$.

1. *[2.4.6-Trioxy-pyridyl-(3)]-essigsäure* $C_7H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von [4-Amino-2.6-dioxy-pyridyl-(3)]-essigsäure mit 10%iger Schwefelsäure (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 1528). Aus dem Lacton der [2.4.6-Trioxy-5-carbäthoxy-pyridyl-(3)]-essigsäure (Syst. No. 4331) beim Erhitzen mit 30%iger Kalilauge (B., TH.). — Prismen (aus Wasser). Färbt sich von ca. 220° an schwarz. Leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung, die beim Erwärmen verschwindet.

(Formel: Pyridinring mit OH, $CH_2\cdot CO_2H$, HO, OH)

2. *2.4.6-Trioxy-5-methyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.4.6-Trioxy-5-methyl-nicotinsäure, α.γ.α′-Trioxy-β-picolin-β′-carbonsäure* $C_7H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

(Formel: Pyridinring mit OH, CH_3, CO_2H, HO, OH)

Äthylester $C_9H_{11}O_5N = NC_5(CH_3)(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 4-Amino-2.6-dioxy-5-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester in Essigsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1749). — Krystalle (aus Essigsäure). Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Löslich in Säuren und Alkalien. — Geht beim Kochen mit Kalilauge in 2.4.6-Trioxy-3-methyl-pyridin über. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

3. 2.4.6-Trioxy-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.4.6-Trioxy-5-äthyl-nicotinsäure $C_8H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

OH; C_2H_5; CO_2H; HO; N; OH

Äthylester $C_{10}H_{13}O_5N = NC_5(C_2H_5)(OH)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 4-Amino-2.6-dioxy-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester in Essigsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1759). — Prismen (aus absol. Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°. Löslich in Säuren und Alkalien. — Geht beim Kochen mit wäßr. Kalilauge in 2.4.6-Trioxy-3-äthyl-pyridin über. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine purpurrote Färbung.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_5N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_5O_5N$.

1. ***6-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 6-Oxy-chinolinsäure*** bezw. ***6-Oxo-1.6-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), Pyridon-(6)-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_7H_5O_5N$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Oxydation von 2.8-Dioxy-chinolin mit Kaliumpermanganat in siedender verdünnter Kalilauge (DIAMANT, *M.* **16**, 766). Durch Erhitzen des Methyläthers (s. u.) mit verd. Salzsäure im Rohr auf 120° (FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2399). Beim Schmelzen von Chinolinsäure mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser (KOENIGS, KÖRNER, *B.* **16**, 2158). — Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 254° schwarz, ohne zu schmelzen (K., K.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol und Äther (K., K.). — Das Silbersalz gibt bei der trocknen Destillation 2-Oxy-pyridin (K., K.). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 195° (KOENIGS, GEIGY, *B.* **17**, 589) oder mit Eisessig im Rohr auf 250° (D.) erhält man 6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3). — 6-Oxy-chinolinsäure gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet (K., K.). — $AgC_7H_4O_5N$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (K., K.). — $Ba(C_7H_4O_5N)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (K., K.). — Über weitere Metallsalze vgl. K., K.

I. HO; N; CO_2H; CO_2H — II. O:; N; H; CO_2H; CO_2H

6-Methoxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 6-Methoxy-chinolinsäure $C_8H_7O_5N = NC_5H_2(O\cdot CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 6-Amino-2-methoxy-chinolin mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung bei 40° (FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2398). — Nadeln. F: 140° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 120° 6-Oxy-chinolinsäure. — Die wäßr. Lösung liefert mit Ferrosulfat eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. — $AgC_8H_6O_5N + C_8H_7O_5N$. Nadeln (aus Wasser).

2. ***6-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.5), 6-Oxy-isocinchomeronsäure*** bezw. ***6-Oxo-1.6-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(2.5), Pyridon-(6)-dicarbonsäure-(2.5)*** $C_7H_5O_5N$, Formel III bezw. IV. *B.* Bei der Oxydation von Dichinolyl-(2.3′) (Syst. No. 3491) oder von Kyklothraustinsäure [s. bei Dichinolyl-(2.3′)] mit Kaliumpermanganat in siedender Essigsäure (WEIDEL, STRACHE, *M.* **7**, 283, 289, 292). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Salzsäure). F: 287—289° (Zers.) (W., ST.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Alkohol. Die wäßr. Lösung fluoresciert blau (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 390). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $1{,}67\times10^{-2}$ (O.), der 2. Stufe k_2 bei 25°: 2×10^{-6} (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet) (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 631). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 2-Oxy-pyridin über (W., ST., *M.* **7**, 297). Beim Erhitzen mit Eisessig und Acetanhydrid im Rohr auf 210° erhält man 2-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3); bei höherer Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein (W., ST., *M.* **7**, 295). — 6-Oxy-isocinchomeronsäure gibt mit Ferrosulfat-Lösung eine intensiv gelbe Färbung (W., ST.). — $Ag_2C_7H_3O_5N$. Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (W., ST.). — $BaC_7H_3O_5N$ (bei 180°). Nadeln. Kaum löslich in Wasser (W., ST.).

III. HO_2C; HO; N; CO_2H — IV. HO_2C; O:; N; H; CO_2H

3. ***4-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.6), 4-Oxy-dipicolinsäure*** bezw. ***4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(2.6), Pyridon-(4)-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_7H_5O_5N$, Formel I bezw. II, ***Chelidamsäure*** (Ammonchelidonsäure). *B.* Aus Chelidonsäure (Bd. XVIII, S. 490) durch Behandeln mit Ammoniak in der Wärme (LIETZENMAYER, Dissertation [Erlangen 1878], S. 43; LERCH, *M.* 5, 383; vgl. HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 285, 289). Durch Schmelzen von 4-Chlor-pyridin-dicarbonsäure-(2.6) mit Kaliumhydroxyd (SEDGWICK, COLLIE, *Soc.* 67, 403). — Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 130—140° ab (LE.). Die wasserfreie Verbindung nimmt beim Aufbewahren an der Luft 1 Mol Krystallwasser auf (H., LIEB.). Färbt sich von ca. 235° an dunkel; F: 245° (Zers.) (LIETZ.), 248° (H. MEYER, *M.* 24, 204). Zersetzt sich bei ca. 230—250° (H., LIEB.), 255—260° (bei raschem Erhitzen) (S., C.). 1 Tl. löst sich in 637 Tln. kaltem Wasser (LE.); sehr schwer löslich in Alkohol und Äther (LE.; LIETZ.). Löslich in Mineralsäuren (LIETZ.; LE.; H., LIEB.); fällt beim Verdünnen der Lösungen unverändert wieder aus (LE.). Löslich in Alkalilaugen (LIETZ.; H., LIEB.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 400. — Zersetzt sich beim Erhitzen für sich auf 230—250° (LE., *M.* 5, 402; H., LIEB.; S., C.; vgl. auch LIETZ.) oder mit Wasser auf 196° (H., LIEB.) unter Bildung von 4-Oxy-pyridin. Wird von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung unter Bildung von Ammoniak und Oxalsäure oxydiert (LE.). Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridin (H., LIEB.). Beim Einleiten von Chlor in die alkal. Lösung erhält man 3.5-Dichlor-4-oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.6) (LE., *M.* 5, 399); analog verläuft die Reaktion mit Brom in wäßr. Lösung (LE., *M.* 5, 397; H., LIEB.) oder mit Jod in alkal. Lösung (LE., *M.* 5, 401). Bleibt beim Kochen mit Kalilauge (LE., *M.* 5, 388; LIETZ.) sowie beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° (H., LIEB.) unverändert. Reagiert auch bei längerer Einw. von Methyljodid in sodaalkalischer Lösung nicht; bei längerem Erwärmen des trocknen Natriumsalzes mit überschüssigem Äthyljodid auf ca. 25° erhält man den Diäthylester (s. u.) (M., *M.* 24, 204). — Färbung mit Eisensalzen: LE., *M.* 5, 387; H., LIEB.; S., C.

$Ag_2C_7H_3O_5N$. Gallertartiger Niederschlag (aus Wasser); schwer löslich in siedendem Wasser (LIETZENMAYER, Dissertation [Erlangen 1878], S. 50; LERCH, *M.* 5, 393; SEDGWICK, COLLIE, *Soc.* 67, 403). — $CaC_7H_3O_5N + 2H_2O$. Nadeln (LE., *M.* 5, 395). — $Ca_3(C_7H_2O_5N)_2 + 8H_2O$ (bei 100°). Gelbliche Prismen (LE., *M.* 5, 396). Geht bei längerem Kochen mit Wasser in das vorangehende Salz über. Sehr schwer löslich in Wasser. — $NH_4CaC_7H_2O_5N + 2H_2O$ (bei 100°). Krystalle (LE.). — $(NH_4)_2Ca_5(C_7H_2O_5N)_4 + 8H_2O$. Gelbliche Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (LE.). Spaltet bei längerem Kochen mit Wasser Ammoniak ab und geht in das Salz $CaC_7H_3O_5N + 2H_2O$ (s. o.) über. — $PbC_7H_3O_5N$. Krystalle (LE., *M.* 5, 391). Fast unlöslich in Wasser und Essigsäure. Löst sich in Alkalicarbonat-Lösung unter Bildung des Kaliumbleisalzes (s. u.). Zersetzt sich, ebenso wie die beiden folgenden Salze, beim Erhitzen über 250° unter Bildung von 4-Oxy-pyridin. — $Pb_3(C_7H_2O_5N)_2$. Nadeln (aus Wasser) (LE.). Leicht löslich in Kalilauge. — $NH_4PbC_7H_2O_5N$ (bei 100°). Nadeln (LE.). Verwittert an der Luft. Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. Geht bei der Einw. von Säure oder beim Kochen mit Wasser in das Salz $PbC_7H_3O_5N$ (s. o.) über. — $KPbC_7H_2O_5N + 3H_2O$. Krystalle (LE., *M.* 5, 393). Schwer löslich in kaltem Wasser. Geht beim längeren Kochen mit Wasser in das Salz $PbC_7H_3O_5N$ (s. o.) über. — $AgPbC_7H_2O_5N$. Pulver (LE.). Unlöslich in Wasser. Geht oberhalb 250° in 4-Oxy-pyridin über. — $BaPb_2(C_7H_2O_5N)_2 + 3H_2O$. Nadeln (LE.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_5O_5N + HCl + H_2O$. Krystalle (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 286). Wird durch Wasser hydrolysiert.

Dimethylester $C_9H_9O_5N = NC_5H_2(OH)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf Chelidamsäure (H. MEYER, *M.* 26, 1324). — Nadeln. F: 125°. Schwer löslich in Äther.

Diäthylester $C_{11}H_{13}O_5N = NC_5H_2(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Chelidamsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (LERCH, *M.* 5, 388). Aus dem Natriumsalz der Chelidamsäure durch längeres Erwärmen mit überschüssigem Äthyljodid auf 25° (H. MEYER, *M.* 24, 204). Durch Umsetzen von Chelidamsäure mit Thionylchlorid und Einw. von Alkohol auf das entstandene Dichlorid (M.). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol oder Wasser). F: 80—81° (L.; M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (L.). — Einw. von siedendem Wasser: L.

3.5-Dichlor-4-oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.6), 3.5-Dichlor-4-oxy-dipicolinsäure, Dichlorchelidamsäure $C_7H_3O_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Chelidamsäure in Kalilauge (LERCH, *M.* 5, 399). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Verwittert an der Luft. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Leicht löslich in warmem Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung. — $Ag_2C_7O_5NCl_2$. Nadeln. — $Pb_3(C_7O_5NCl_2)_2$. Krystalle.

3.5-Dibrom-4-oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.6), 3.5-Dibrom-4-oxy-dipicolinsäure, Dibromchelidamsäure $C_7H_3O_5NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Brom auf Chelidamsäure in Wasser (LERCH, *M.* 5, 397; HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 291). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser) (LE.; H., LIE.). Verwittert an der Luft (LE.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol; unverändert löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure und heißer konzentrierter Salzsäure (LE.). — Liefert beim Erhitzen 3.5-Dibrom-4-oxy-pyridin (H., LIE.; vgl. LE.). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung (LE.; H., LIE.); aus konz. Lösungen scheidet sich ein Eisensalz in Form roter Nadeln ab (LE.). — $Ag_2C_7HO_5NBr_2$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser (LE.).

3.5-Dijod-4-oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.6), 3.5-Dijod-4-oxy-dipicolinsäure, Dijodchelidamsäure $C_7H_3O_5NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chelidamsäure und Jod in überschüssiger Kalilauge (LERCH, *M.* 5, 401). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Jod. — Gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung. — Eisensalz. Rote Nadeln.

4. ***4-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 4-Oxy-dinicotinsäure* bezw. *4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), Pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_7H_5O_5N$, Formel I bezw. II. *B.* Der Diäthylester (s. u.) entsteht in geringer Menge beim Kochen von 1 Mol Acetondicarbonsäurediäthylester mit 2 Mol Orthoameisensäureester und 4 Mol Acetanhydrid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit alkoh. Ammoniak; man verseift ihn durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 165° oder durch Kochen mit Kalilauge (ERRERA, *B.* 31, 1690). — Krystalle. F: ca. 315° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf ca. 210—215° 4-Oxy-pyridin.

Diäthylester $C_{11}H_{13}O_5N = NC_5H_2(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 251° (bei raschem Erhitzen) (ERRERA, *B.* 31, 1690). — Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in Alkalien und konz. Säuren.

2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_7O_5N$.

1. ***6-Oxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.3), 6-Oxy-4-methyl-chinolinsäure, 6-Oxy-lepidinsäure, α'-Oxy-γ-picolin-α.β-dicarbonsäure*** $C_8H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2.7-Dioxy-4-methyl-chinolin mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge bei Zimmertemperatur in geringer Ausbeute (BESTHORN, BYVANCK, *B.* 31, 802). — Nadeln (aus Wasser). Erweicht von 210° an; F: 252—253° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rote Färbung.

2. ***6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 6-Oxy-2-methyl-dinicotinsäure, α'-Oxy-α-picolin-β.β'-dicarbonsäure*** $C_8H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Monoäthylesters (s. u.) durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (SIMONSEN, *Soc.* 93, 1030). Durch Erhitzen von 6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-(5) (S. 270) oder von 6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3)-nitril-(5) (S. 270) mit Salzsäure (D: 1,1) im Rohr auf 120° (ERRERA, *B.* 33, 2970; *G.* 31 I, 173). — Blättchen oder Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Gibt bei 100° $^1/_2$ Mol Krystallwasser ab, wird bei 115° wasserfrei (S.). F: 303° (E.), 302° (Zers.; bei raschem Erhitzen) (S.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Essigsäure und Essigester (S.). — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120°, schneller bei 140—150° in 6-Oxy-2-methyl-pyridin über (E.; S.). — Kupfersalz. Tafeln (S.). — $BaC_8H_5O_5N + 2H_2O$ (bei 115°). Nadeln (S.).

6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3) $C_{10}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 6-Methyl-pyron-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit wäßr. Ammoniak (SIMONSEN, *Soc.* 93, 1028). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Petroläther und Essigester, leicht in heißem Alkohol. Unlöslich in kalter Soda-Lösung, löslich in verd. Kalilauge. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau. — $NH_4C_{10}H_{10}O_5N$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 263—265° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau. — $AgC_{10}H_{10}O_5N$. Nieder-

6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-(5) $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der nachfolgenden Verbindung durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder durch Kochen mit verd. Alkalilauge (ERRERA, *B.* **33**, 2970; *G.* **31** I, 172). — Krystallpulver. Wird bei 300° schwarz, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

$H_2N\cdot CO$ · CO_2H / HO · N · CH_3

6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3)-nitril-(5), 6-Oxy-2-methyl-5-cyan-nicotinsäure-äthylester, α'-Oxy-β'-cyan-α-picolin-β-carbonsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Natrium-cyanacetamid mit α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester in alkoh. Lösung (ERRERA, *B.* **33**, 2969, 3469; G. **31** I, 170).— Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 208°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit verd. Alkalilaugen die vorangehende Verbindung. — $KC_{10}H_9O_3N_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

NC · $CO_2\cdot C_2H_5$ / HO · N · CH_3

3. Oxy-carbonsäuren $C_9H_9O_5N$.

1. *6-Oxy-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4), α'-Oxy-α-picolin-β-carbonsäure-γ-essigsäure* $C_9H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch wiederholtes Abdampfen von Citracumalsäure (Bd. XVIII, S. 511) mit Ammoniak (NIEME, v. PECHMANN, *A.* **261**, 203). — Nadeln (aus Wasser). F: 200—201° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in verd. Säuren. — Geht bei der trocknen Destillation in 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin über. — $Ag_2C_9H_7O_5N$. Niederschlag.

$CH_2\cdot CO_2H$ / · CO_2H / HO · N · CH_3

2. *4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 4-Oxy-2.6-dimethyl-dinicotinsäure, γ-Oxy-α.α'-lutidin-β.β'-dicarbonsäure* $C_9H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Erhitzen mit überschüssiger, konzentrierter alkoholischer Kalilauge (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **20**, 155). Bei der Reduktion von 1-Oxy-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) (S. 347) mit Zinn und Salzsäure (PALAZZO, *R. A. L.* [5] **14** II, 161; *G.* **36** I, 601). — Prismen (aus Wasser). F: 267° (Zers.) (C., G.; P.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther (C., G.). — Geht beim Erhitzen auf 270—290° in 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin über (C., G.). Bei der Destillation mit Zinkstaub erhält man 2.6-Dimethyl-pyridin (C., EPSTEIN, *B.* **20**, 162). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 140° 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (C., E.). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine gelbe Färbung (P.; C., G.). — $CuC_9H_7O_5N + 1^1/_2H_2O$ (bei 100°). Hellblauer Niederschlag (C., G.). — $CaC_9H_7O_5N + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (C., G.).

OH / HO_2C · · CO_2H / CH_3 · N · CH_3

Diäthylester $C_{13}H_{17}O_5N = NC_5(OH)(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **19**, 24; **20**, 154). — Krystalle (aus Alkohol). F: 221° (C., G.). Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol; 1 Tl. löst sich in 100 Tln. Alkohol bei 20°; leicht löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure (C., G.). Löslich in verd. Kalilauge (SSABANEJEW, Ж. **41**, 789; *C.* **1909** II, 1751). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 140—150° 1-Acetyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 347) (C., G., *B.* **20**, 155). — Kaliumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Äther (Ss.). — $2C_{13}H_{17}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 190° (C., G.). Leicht löslich in heißem Wasser.

4. 4.6.7-Trioxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5), 4.6.7-Trioxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin-carbonsäure-(5) $C_{11}H_{13}O_5N$, Formel I.

4.7-Dioxy-6-methoxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{12}H_{15}O_5N$, Formel II. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 4-Nitro-3-acetonyl-

I. HO_2C, OH; HO · · CH · CH_2; HO · · NH · CH · CH_3 II. HO_2C, OH; $CH_3\cdot O$ · · CH · CH_2; HO · · NH · CH · CH_3

mekonin (Bd. XVIII, S. 171) mit Zinn und Salzsäure (BOCK, *B.* **36**, 2212). — $C_{12}H_{15}O_5N + HCl$. Nadeln. F: 213°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{15}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. F: 204°.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$.

1. 4.6.7-Trioxy-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{10}H_9O_5N$, Formel I.

2-Chlor-4-oxy-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{12}H_{12}O_5NCl$, Formel II. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen des zugehörigen Lactons (Syst. No. 4300) mit Barytwasser (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* **19**, 2298). — Das Bariumsalz gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig auf 120° das Lacton der 4.6.7-Trioxy-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(5) (Syst. No. 4300) und andere Produkte. — $Ba(C_{12}H_{11}O_5NCl)_2$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol.

2. 4.6.7-Trioxy-2-methyl-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(5), 4.6.7-Trioxy-3.4-dihydro-chinaldin-carbonsäure-(5) $C_{11}H_{11}O_5N$, Formel III.

4.7-Dioxy-6-methoxy-2-methyl-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{12}H_{13}O_5N$, Formel IV. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-3-acetonyl-mekonin (Bd. XVIII, S. 171) mit Zinn und rauchender Salzsäure (BOOK, *B.* **35**, 1500). — Krystalle (aus Wasser). F: 212°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. Löslich in kalter Soda-Lösung, Alkalilaugen, Ammoniak und verd. Salzsäure. — $Ba(C_{12}H_{12}O_5N)_2 + H_2O$. Niederschlag. Gibt das Krystallwasser bei 160—170° ab (B., *B.* **36**, 2210). — $2C_{12}H_{13}O_5N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (B., *B.* **36**, 2210).

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_5N$.

1. 1.4.6(oder 1.4.7)-Trioxy-isochinolin-carbonsäure-(3), 4.6(oder 4.7)-Dioxy-isocarbostyril-carbonsäure-(3) $C_{10}H_7O_5N$, Formel V oder VI, bezw. desmotrope Formen.

1.4-Dioxy-6 (oder 7)-methoxy-isochinolin-carbonsäure-(3)-methylester, 4-Oxy-6 (oder 7)-methoxy-isocarbostyril-carbonsäure-(3)-methylester $C_{12}H_{11}O_5N$, Formel VII oder VIII. *B.* Durch Erhitzen von [4-Äthoxy-phthalyl]-glycinäthylester (Bd. XXI, S. 608) mit Natriummethylat-Lösung im geschlossenen Gefäß auf 100° (KUSEL, *B.* **37**, 1975). — Nadeln (aus Methanol). F: ca. 248° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49), schneller mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) 1.4.6 (oder 1.4.7)-Trioxy-isochinolin.

1.4-Dioxy-6(oder 7)-äthoxy-isochinolin-carbonsäure-(3)-äthylester, 4-Oxy-6(oder 7)-äthoxy-isocarbostyril-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{15}O_5N$, Formel IX oder X. *B.* Durch Erhitzen von [4-Äthoxy-phthalyl]-glycinäthylester mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° (KUSEL, *B.* **37**, 1974). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei ca. 233°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform. Unlöslich in Ammoniak. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49), schneller mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) 1.4.6(oder 1.4.7)-Trioxy-isochinolin.

2. 4.5.7-Trioxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3 oder 6), 4.5.7-Trioxy-chinaldin-carbonsäure-(3 oder 6) $C_{11}H_9O_5N$, Formel I oder II.

I. (HO, OH, HO; $\cdot CO_2H$, N, $\cdot CH_3$) II. ($HO_2C\cdot$, HO, OH, HO·; N, $\cdot CH_3$)

Äthylester $C_{13}H_{13}O_5N = NC_9H_3(OH)_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-buttersäure-äthylester durch Erhitzen mit Malonsäurediäthylester auf 130—170°, am besten unter vermindertem Druck (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* 31, 774) oder, neben anderen Produkten, beim Erhitzen mit $^1/_2$ Mol Benzalmalonsäure-diäthylester auf 130—170° (K., FRIES, *B.* 31, 765) oder mit $^1/_2$ Mol Cuminalmalonsäurediäthylester unter vermindertem Druck über 160° (K., BRUNSWIG, *B.* 35, 2178). In geringer Menge beim Erhitzen von 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit $20^0/_0$iger Salzsäure auf 100° (K., B.). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 268—269° (K., B.). Unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, kaltem Wasser und kaltem Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Chloroform, kaltem Alkohol und heißem Wasser, leicht in heißem Eisessig; löslich in kalter konz. Salzsäure, unlöslich in kalter Alkalilauge, Soda-Lösung und Ammoniak (K., F., *B.* 31, 775). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge oder mit $10^0/_0$iger wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbad 4.5.7-Trioxy-chinaldin (K., F., *B.* 31, 775).

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_5N$.

1. 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-4.5-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{14}H_{13}O_5N = \begin{matrix} HO_2C\cdot CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ HO\cdot C{=\!=}N{-\!-}C\cdot CH_3 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), S. 349.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{15}O_5N$.

1. ***2.6-Dimethyl-4-[2-oxy-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{15}H_{15}O_5N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C{-\!-}NH{-\!-}C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

Dinitril, 2.6-Dimethyl-4-[2-oxy-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin $C_{15}H_{13}ON_3 = \begin{matrix} NC\cdot C\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot C\cdot CN \\ CH_3\cdot C{-\!-}NH{-\!-}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Diacetonitril (Bd. III, S. 660) mit Salicylaldehyd in Eisessig (MOHR, *J. pr.* [2] 56, 138). — Prismen (aus Alkohol). Färbt sich bei 230—240° gelb; F: 265—270° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in siedendem Benzol, kaltem Methanol und kaltem Alkohol. Unlöslich in verd. Schwefelsäure und Ammoniak.

2. ***2.6-Dimethyl-4-[4-oxy-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{15}H_{15}O_5N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C{-\!-}NH{-\!-}C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

2.6-Dimethyl-4-[4-methoxy-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dimethyl-4-[4-methoxy-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin $C_{16}H_{15}ON_3 = \begin{matrix} NC\cdot C\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C\cdot CN \\ CH_3\cdot C{-\!-}NH{-\!-}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Anisal-bis-[imino-buttersäure-nitril] (Bd. X, S. 1039) mit Acetanhydrid (MOHR, *J. pr.* [2] 56, 132). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215—216° (unter Braunfärbung; bei raschem Erhitzen). Schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin.

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_5N$.

1. 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-dinicotinsäure $C_{14}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

(C_6H_5; $HO_2C\cdot$, $\cdot CO_2H$; HO·, N, $\cdot CH_3$)

6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3)-nitril-(5), 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-5-cyan-nicotinsäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Benzaldehyd auf 1 Mol Acetessigsäureäthylester, 1 Mol Cyanessigsäure-methylester oder -äthylester und 3 Mol Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 333). — F: 226—227°.

2. **2.6-Dimethyl-4-[3-oxy-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-[3-oxy-phenyl]-dinicotinsäure** $C_{15}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

Diäthylester $C_{19}H_{21}O_5N = NC_5(CH_3)_2(C_6H_4\cdot OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Diazotieren von 2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (LEPETIT, *G.* **17**, 465). — Krystalle (aus Benzol). F: 174°. Löslich in Alkalien und Ammoniak. — Bildet mit Säuren Salze, die von Wasser nicht hydrolysiert werden. — Hydrochlorid. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Nitrat. Nadeln. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Schwer löslich.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_5N$.

3-Oxy-4-[chinolyl-(4)]-phthalsäure $C_{17}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

3-Äthoxy-4-[chinolyl-(4)]-phthalsäure[1] $C_{19}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel (R = C_2H_5). *B.* Aus dem Lacton der 6(oder 3)-Äthoxy-2-[α-oxy-äthyl]-5(oder 4)-[chinolyl-(4)]-benzoesäure (Syst. No. 4300) durch Einw. von Brom in verd. Natronlauge, anfangs bei Zimmertemperatur, später in der Wärme (KOENIGS, *J. pr.* [2] **61**, 29). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder verd. Methanol). F: ca. 236° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol und Chloroform, schwer in Methanol und Alkohol. Löslich in siedenden Mineralsäuren. — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen auf 280—290° geringe Mengen 4-[2-Äthoxy-phenyl]-chinolin. Wird durch Chromschwefelsäure zu Chinolin-carbonsäure-(4) oxydiert. Geht beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure in Homapocinchensäure (S. 244) über. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad erhält man 3-Äthoxy-4-[chinolyl-(4)]-phthalsäure-anhydrid (Syst. No. 4300). — $Na_2C_{19}H_{13}O_5N$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2C_{19}H_{13}O_5N$. Nadeln (aus Alkohol). — $Ag_2C_{19}H_{13}O_5N$. Niederschlag. Sehr schwer löslich. — Hydrochlorid. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Wird durch siedendes Wasser hydrolysiert.

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_5N$.

4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 4-Oxy-2.6-diphenyl-dinicotinsäure $C_{19}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Diäthylester (S. 274) durch Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (PETRENKO-KRITSCHENKO, PETROW, *B.* **41**, 1694; SCHTWAN, Ж. **41**, 479; *C.* **1909** II, 833). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 258° (Zers.) (P.-K., P.), 250—258° (Zers.) (SCHT.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol (P.-K., P.). — Geht beim Erhitzen auf 258° in 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin über (P.-K., SCHÖTTLE, *B.* **42**, 2021).

4-Methoxy-2.6-diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{20}H_{15}O_5N = NC_5(C_6H_5)_2(O\cdot CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester in alkal. Lösung und Verseifung des neben 1-Methyl-4-oxo-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester erhaltenen bei 125° bis 130° schmelzenden Produkts mit 7%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B.* **42**, 2024; **43** [1910], 203; Ж. **42** [1910], 311). — Tafeln mit 1,5 $C_2H_4O_2$ (aus Essigsäure). F: 240° (Zers.). Unlöslich in Wasser. — $Ag_2C_{20}H_{13}O_5N$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

[1]) S. die Fußnote auf S. 244.

4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{23}H_{21}O_5N = NC_5(C_6H_5)_2(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit Chromsäure in Essigsäure auf dem Wasserbad (PETRENKO-KRITSCHENKO, PETROW, *B.* **41**, 1693). Aus 2.6-Diphenyl-pyron-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester durch Behandeln mit alkoh. Ammoniak (P.-K., *B.* **42**, 3683; SCHTWAN, Ж. **41**, 479; *C.* **1909** II, 832). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195° (P.-K., P.; SCHT.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (P.-K., P.). Leicht löslich in verd. Kalilauge (P.-K., SCHÖTTLE, *B.* **42**, 2020). — Bleibt bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit mäßig konzentrierter alkoholischer Kalilauge unverändert, wird durch siedende konzentrierte alkoholische Kalilauge zur Dicarbonsäure (S. 273) verseift; bei längerem Kochen mit verdünnter wäßriger Kalilauge erhält man eine bei 225—227° (Zers.) schmelzende, in Wasser schwer lösliche Verbindung (P.-K., P.). Gibt beim Behandeln mit Methyljodid in alkal. Lösung hauptsächlich 1-Methyl-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und geringere Mengen eines Produkts, das bei längerer Einw. von $7^0/_0$iger Kalilauge bei Zimmertemperatur 4-Methoxy-2.6-diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) liefert (P.-K., SCH., *B.* **42**, 2024; **43** [1910], 203; Ж. **42** [1910], 311). — $KC_{23}H_{20}O_5N$. Niederschlag (aus Chloroform + Ligroin). F: 300° (P.-K., SCH., *B.* **42**, 2021).

4-Methoxy-2.6-diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{24}H_{23}O_5N = NC_5(C_6H_5)_2(O\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der 4-Methoxy-2.6-diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B.* **43** [1910], 205; Ж. **42** [1910], 313). — Krystalle (aus Alkohol). F: 229—230°. Unlöslich in Ammoniak.

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_5N$.

Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{13}O_5N$.

1. ***2-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure*** $C_{20}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

2-[2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure, „Asaryl-β-naphthocinchoninsäure" $C_{23}H_{19}O_5N = NC_{13}H_7(CO_2H)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 2.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in absol. Alkohol (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1217). — Gelbe Nadeln. F: 258°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2. ***2-[3.4.5-Trioxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3.4.5-Trioxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure*** $C_{20}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

2-[3.4.5-Trimethoxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3.4.5-Trimethoxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{23}H_{19}O_5N = NC_{13}H_7(CO_2H)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in absol. Alkohol (MAUTHNER, *B.* **41**, 2533). — Gelbe Nadeln. F: 262—263°. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Xylol, leichter in kaltem Nitrobenzol.

4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_6N$.

1. 3.4-Dioxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) bezw. **3.4-Dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)** $C_6H_5O_6N$ =

```
      HO·C———C·OH
HO2C·C·NH·C·CO2H
```
bezw.

```
      OC———CO
HO2C·HC·NH·CH·CO2H
```
.

1-Phenyl-3.4-dioxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester bezw. **1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester** $C_{14}H_{13}O_6N$ =

$$\begin{array}{c} HO\cdot C\text{———}C\cdot OH \\ CH_3\cdot O_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c} OC\text{———}CO \\ CH_3\cdot O_2C\cdot H\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{C}H\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$$

. Zur Konstitution vgl. JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **33** [1911], 745. — *B.* Aus Anilin-N.N-diessigsäure-dimethylester, Oxalsäure-dimethylester und Natriummethylat-Lösung (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 437, 450; J., B., *Am. Soc.* **33** [1911], 753). — Prismen (aus Alkohol). F: 188—189° (J., B.), 195° (DE M.).

1-Phenyl-3.4-dioxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester bezw. **1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester** $C_{16}H_{17}O_6N$ =

$$\begin{array}{c} HO\cdot C\text{———}C\cdot OH \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c} OC\text{———}CO \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot H\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{C}H\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

. Zur Konstitution vgl. JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **33** [1911], 745. — *B.* Aus Anilin-N.N-diessigsäure-diäthylester, Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat-Lösung (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 447). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (DE M.). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (DE M.). Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe (DE M.). — Reduziert Silbernitrat-Lösung (DE M.). Liefert mit Brom in Chloroform 2.4.6-Tribrom-anilin (DE M.). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine grünlichblaue Färbung (DE M.).

1-Phenyl-3-oxy-4-anilinoformyloxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{23}H_{22}O_7N_2$ =

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C\text{———}C\cdot OH \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Phenylisocyanat beim Erwärmen (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 448). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 169°.

1-o-Tolyl-3.4-dioxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester bezw. **1-o-Tolyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-diäthylester** $C_{17}H_{19}O_6N$ =

$$\begin{array}{c} HO\cdot C\text{———}C\cdot OH \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c} OC\text{———}CO \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot H\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{|}{C}H\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

. Zur Konstitution vgl. JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **33** [1911], 745. — *B.* Aus o-Toluidin-N.N-diessigsäure-diäthylester, Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat-Lösung (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 450). — Krystalle. F: 146° (DE M.).

2. 2.6-Dioxy-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(4.4) $C_7H_7O_6N$ =

$$\begin{array}{c} HC\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH \\ HO\cdot \overset{\|}{C}\text{—NH—}\overset{\|}{C}\cdot OH \end{array}$$

Diäthylester $C_{11}H_{15}O_6N$ = $\begin{array}{c} HC\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH \\ HO\cdot \overset{\|}{C}\text{——NH——}\overset{\|}{C}\cdot OH \end{array}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-piperidin-dicarbonsäure-(4.4)-diäthylester, S. 354.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_5O_6N$.

1. *2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.4), 2.6-Dioxy-cinchomeronsäure* $C_7H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

CO_2H; CO_2H; $HO\cdot$ N $\cdot OH$

Monoäthylester $C_9H_9O_6N = NC_5H(OH)_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dioxy-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester (S. 282) mit 2 Mol Natronlauge (ERRERA, PERCIABOSCO, *B.* **34**, 3714). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 215°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol.

Diäthylester $C_{11}H_{13}O_6N = NC_5H(OH)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von Ammoniak auf den durch Anlagerung von Malonester an Acetylendicarbonsäure-diäthylester entstehenden Propylentetracarbonsäure-tetraäthylester (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 243, 250). Aus α-Cyan-aconitsäure-triäthylester durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **89**, 640). Beim Kochen von α.β.γ-Tricarbäthoxy-glutaconisoimid (Bd. XVIII, S. 513) mit Salzsäure (D: 1,06) (ERRERA, PERCIABOSCO, *B.* **34**, 3713). — Blättchen (aus Alkohol). F: 157° (E., P.; Ro., TH.), 161—162° (RU., ST.; RU.,

B. **34**, 4165). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (E., P.), unlöslich in Wasser (Ro., Th.). Leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen (Ro., Th.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure (Ru., St.) oder mit verd. Natronlauge (Ro., Th.) Citrazinsäure (S. 254). — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser oder Alkohol eine rotviolette Färbung (Ru., St.). Bei der Einw. von Natriumnitrit in heißem Wasser tritt eine blaue Färbung auf (E., P.).

2. ***2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dioxy-dinicotinsäure*** $C_7H_5O_6N$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

I. HO_2C, CO_2H, HO, N, OH II. HO_2C, CO_2H, HO, N, $O\cdot C_2H_5$

2-Oxy-6-äthoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2-Oxy-6-äthoxy-dinicotinsäure $C_9H_9O_6N$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-2-äthoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3) (s. u.) mit $10^0/_0$iger Kalilauge (Guthzeit, Dressel, *A.* **262**, 116; vgl. *B.* **22**, 1429). — Nadeln (aus Aceton), Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 181—182° (Zers.). Bei 20° lösen 100 Tle. Äther 0,13 Tle., 100 Tle. Aceton 1,85 Tle.; fast unlöslich in Ligroin, Benzol und Chloroform. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure erst auf 130—140°, dann auf 180° Glutaconsäure. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 240—250° und nachfolgenden Behandeln mit Wasser 2.6-Dichlor-pyridin-dicarbonsäure-(3.5). — Fällungsreaktionen: G., D., *A.* **262**, 118. — $Ag_2C_9H_7O_6N$. Sehr unbeständig.

2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-monoäthylester, 2.6-Dioxy-dinicotinsäure-monoäthylester $C_9H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit 2 Mol Natronlauge (Errera, *G.* **27** II, 403; **28** I, 272; *B.* **31**, 1244; vgl. Guthzeit, *B.* **32**, 780). — Krystallinisch. — Geht beim Kochen mit Wasser in 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester über (E.; G.). — $NaC_9H_8O_6N+2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser (E.).

HO_2C, $CO_2\cdot C_2H_5$, HO, N, OH

6-Oxy-2-äthoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3), 6-Oxy-2-äthoxy-dinicotinsäure-äthylester-(3) $C_{11}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von verd. Ammoniak auf 6-Äthoxy-pyron-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Guthzeit, Dressel, *A.* **262**, 106; vgl. G., D., *B.* **22**, 1427). — Nadeln (aus Äther + Aceton). F: 159—160° (Zers.) (G., D.). Bei 20° lösen 100 Tle. Äther 2,3 Tle., 100 Tle. Eisessig 4,4 Tle., 100 Tle. Aceton 10,5 Tle. (G., D.). Unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure (Ruhemann, *Soc.* **73**, 352). — Gibt beim Erhitzen auf 160° bis 180° 2-Oxy-6-äthoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und andere Produkte (G., D.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 2.6-Dioxy-pyridin (R.). — Die wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit wenig Eisenchlorid eine rote Färbung (G., D., *B.* **22**, 1428). Fällungsreaktionen: G., D., *B.* **22**, 1428. — $AgC_{11}H_{12}O_6N$ (G., D., *A.* **262**, 107).

HO_2C, $CO_2\cdot C_2H_5$, HO, N, $O\cdot C_2H_5$

2-Äthoxy-6-acetoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3), 2-Äthoxy-6-acetoxy-dinicotinsäure-äthylester-(3) $C_{13}H_{15}O_7N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-2-äthoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3) und Essigsäureanhydrid bei 130° (Guthzeit, Dressel, *A.* **262**, 108). — Krystalle (aus Benzol). F: 99—100°. Schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol. — Wird durch Erwärmen mit Wasser, Alkohol oder Eisessig rasch verseift.

HO_2C, $CO_2\cdot C_2H_5$, $CH_3\cdot CO\cdot O$, N, $O\cdot C_2H_5$

2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 2.6-Dioxy-dinicotinsäure-diäthylester $C_{11}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von $\alpha.\gamma$-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester mit Formamid auf 100° (Ruhemann, Sedgwick, *B.* **28**, 825). Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf γ-Carboxy-α-cyan-glutaconsäure-triäthylester (Errera, *B.* **31**, 1244). Aus $\alpha.\gamma$-Dicyan-glutaconsäure-diäthylester beim Kochen mit verd. Salzsäure (R., Browning, *Soc.* **73**, 284) oder (als Ammoniumsalz) beim Kochen mit Alkohol (Err., *B.* **31**, 1242; Guthzeit, *B.* **32**, 779; Dimroth, *B.* **35**, 2882). Aus $\alpha.\gamma$-Dicarbäthoxy-glutaconisoimid (Bd. XVIII, S. 506) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, beim Kochen mit Alkohol oder beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig (G., *B.* **26**, 2801; G., Eyssen, *J. pr.* [2] **80**, 40; vgl. Err., *B.* **34**, 3703). — Nadeln (aus Alkohol oder aus verd. Salzsäure). F: 199° (G., *B.* **26**, 2801; Err., *B.* **31**, 1242), 202° (R., B., *Soc.* **73**, 284). Sehr schwer löslich in Wasser (R., S.); 1 Tl. löst sich bei 22° in 26 Tln. Eisessig, 42 Tln. Äther, 50 Tln. absol. Alkohol, 73 Tln. Aceton oder 185 Tln. Benzol (G.). Löslich in kalter konzentrierter Salzsäure (R., B.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2.6-Dioxy-pyridin (R., *Soc.* **73**, 351). Beim Kochen mit 2 Mol Natronlauge entsteht der Monoäthylester (s. o.) (E., *B.* **31**, 1244; *G.* **27** II, 404; **28** I, 272). Gibt beim Chlorieren in salzsaurer Lösung 4.5-Dichlor-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (R., B., *Soc.* **73**, 286). Liefert mit Phosphorpentachlorid bei 240—250° 2.6-Dichlor-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (G., *B.* **26**, 2798). Gibt mit Brom in konz.

$C_2H_5\cdot O_2C$, $CO_2\cdot C_2H_5$, HO, N, OH

Salzsäure ein unbeständiges, gelbes Additionsprodukt (R., S.). — Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine rotviolette Färbung (G., *B.* **26**, 2801).

$NH_4C_{11}H_{12}O_6N$. Nadeln oder Blättchen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (ERRERA, *B.* **31**, 1242; GUTHZEIT, *B.* **32**, 780; DIMROTH, *B.* **35**, 2882). Löst sich in Wasser von 20° zu ca. 0,1% (G.); fast unlöslich in Alkohol (RUHEMANN, SEDGWICK, *B.* **28**, 825). Läßt sich aus 50%iger Essigsäure fast unverändert umkrystallisieren (G.). — $NaC_{11}H_{12}O_6N + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Wird bei 130° wasserfrei (ERR., *B.* **31**, 1243); das bei 110° bis 120° getrocknete Salz enthält $^1/_2 H_2O$ (G., *B.* **26**, 2800). Bei 20° enthalten 100 g wäßr. Lösung 0,09 g (G.). — $Cu(C_{11}H_{12}O_6N)_2$. Hellgelb (G., *B.* **32**, 782). — $AgC_{11}H_{12}O_6N$ (G., *B.* **26**, 2803; **32**, 781). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_{11}H_{13}O_6N$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 198° (R., BROWNING, *Soc.* **73**, 285). Schwer löslich in heißem Alkohol.

2-Oxy-6-äthoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 2-Oxy-6-äthoxy-dinicotinsäure-diäthylester $C_{13}H_{17}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Silbersalz des 6-Oxy-2-äthoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylesters-(3) (S. 276) und Äthyljodid in siedendem Alkohol (GUTHZEIT, DRESSEL, *A.* **262**, 109). Beim Erhitzen von 6-Oxy-2-äthoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3) über den Schmelzpunkt (G., D., *A.* **262**, 111). Aus dem Silbersalz des 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylesters und Äthyljodid in siedendem Äther (G., *B.* **26**, 2804). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80—81° (G., D.). Kp_{15}: 200—210° (G., D.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol; löslich in Alkalien (G., D.).

$C_2H_5\cdot O_2C$ · ring · $CO_2\cdot C_2H_5$
HO · N · $O\cdot C_2H_5$

2.6-Diacetoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 2.6-Diacetoxy-dinicotinsäure-diäthylester $C_{15}H_{17}O_8N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Acetanhydrid bei 120—130° (GUTHZEIT, *B.* **26**, 2798). — Krystalle (aus Benzol). F: 69—70°.

$C_2H_5\cdot O_2C$ · ring · $CO_2\cdot C_2H_5$
$CH_3\cdot CO\cdot O$ · N · $O\cdot CO\cdot CH_3$

2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-monoamid, 2.6-Dioxy-dinicotinsäure-monoamid $C_7H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-nitril (s. u.) mit überschüssiger Kalilauge (ERRERA, *B.* **33**, 2976). — Nadeln (aus Wasser). F: 213° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

HO_2C · ring · $CO\cdot NH_2$
HO · N · OH

2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-amid, 2.6-Dioxy-dinicotinsäure-äthylester-amid $C_9H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 2,5%igem alkoholischem Ammoniak auf α.γ-Dicarbäthoxy-glutaconisoimid (Bd. XVIII, S. 506) (GUTHZEIT, EYSSEN, *J. pr.* [2] **80**, 45). — Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei 259°. Löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Eisessig unter Zersetzung, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen. — Gibt mit Eisenchlorid in siedender alkoholischer Lösung eine rote Färbung.

$C_2H_5\cdot O_2C$ · ring · $CO\cdot NH_2$
HO · N · OH

2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diamid, 2.6-Dioxy-dinicotinsäure-diamid $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* **59**, 746). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkalien und Ammoniak.

$H_2N\cdot CO$ · ring · $CO\cdot NH_2$
HO · N · OH

2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dianilid, 2.6-Dioxy-dinicotinsäure-dianilid $C_{19}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und siedendem Anilin (GUTHZEIT, EYSSEN, *J. pr.* [2] **80**, 49). — Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). Zersetzt sich gegen 298°. — $NaC_{19}H_{14}O_4N_3$. Farblos.

$C_6H_5\cdot NH\cdot CO$ · ring · $CO\cdot NH\cdot C_6H_5$
HO · N · OH

2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-nitril, 2.6-Dioxy-5-cyan-nicotinsäure-amid $C_7H_5O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus dem Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-3.5-dicyan-pyridins beim Auflösen in warmer konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (ERRERA, *G.* **27** II, 414; *B.* **33**, 2975). — $NH_4C_7H_4O_3N_3 + {^1/_2}H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Ammoniumchlorid-Lösung. Leicht löslich in Alkalien.

$H_2N\cdot CO$ · ring · CN
HO · N · OH

2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxy-3.5-dicyan-pyridin $C_7H_3O_2N_3 = NC_5H(OH)_2(CN)_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei Einw. von Chloroform auf Cyanacetamid in Natriumäthylat-Lösung und Behandlung der entstandenen Natriumverbindung mit verd. Salzsäure (ERRERA, *G.* **27** II, 412; *B.* **33**, 2973). — $NH_4C_7H_2O_2N_3 + H_2O$. Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 280°. Schwer

löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Läßt sich aus Salzsäure (D: 1,1) unverändert umkrystallisieren. Gibt beim Auflösen in warmer konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser das Ammoniumsalz des 2.5-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-nitrils.

2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_7O_6N$.

1. ***2.6-Dioxy-5-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4), 2.6-Dioxy-5-methyl-cinchomeronsäure, α.α'-Dioxy-β-picolin-γ.β'-dicarbonsäure*** $C_8H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

CO_2H; CH_3 · · CO_2H; HO · N · OH

Diäthylester $C_{12}H_{15}O_6N = NC_5(CH_3)(OH)_2(CO_2·C_2H_5)_2$. *B.* Aus α(oder γ)-Methyl-γ(oder α)-cyan-aconitsäure-triäthylester (Bd. II, S. 879) durch Einw. von konz. Schwefelsäure (Rogerson, Thorpe, *Soc.* **89**, 645). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Unlöslich in Wasser und konz. Salzsäure, leicht löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge 2.6-Dioxy-3-methyl-pyridin-carbonsäure-(4). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rötlichviolette Färbung.

2. ***2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dioxy-4-methyl-dinicotinsäure, α.α'-Dioxy-γ-picolin-β.β'-dicarbonsäure*** $C_8H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

CH_3; HO_2C · · CO_2H; HO · N · OH

2.6 - Dioxy - 4 - methyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - dinitril, α.α' - Dioxy-β.β' - dicyan - γ - picolin (β - Methyl - α.γ - dicyan - glutaconsäure - imid) $C_8H_5O_2N_3 = NC_5(CH_3)(OH)_2(CN)_2$. *B.* Aus Cyanessigester, Acetaldehyd und Ammoniak (Quenda, *C.* **1897** I, 903). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Cyanessigester und Ammoniak auf α-Äthyliden-acetessigsäure-äthylester (Qu.). Bei der Zersetzung neutraler oder schwach alkalischer Lösungen von β-Methyl-β-äthyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid (S. 355) (Grande, *C.* **1897** I, 903; Guareschi, Gr., *C.* **1898** II, 544; Gu., *C.* **1901** I, 578); entsteht auf analoge Weise auch aus anderen β-Methyl-β-alkyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imiden (Gu., *C.* **1897** I, 927; **1901** I, 578, 579, 580; Gu., Gr., *C.* **1899** II, 439; Minozzi, *G.* **30** I, 268, 275; vgl. a. Pasquali, *C.* **1897** I, 903). — Blättchen mit $2^1/_2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 244°, wasserfrei bei 250—252° (Qu.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Qu.). Über Inversion von Rohrzucker in Gegenwart von β-Methyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid vgl. Torrese, *C.* **1907** I, 875. — Liefert beim Erwärmen mit $60^0/_0$iger Schwefelsäure 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin (Gu., *C.* **1901** I, 822; vgl. Gibson, Simonsen, *Soc.* **1929**, 1075). — Gibt mit Eisenchlorid eine violettblaue Färbung (Qu., *C.* **1897** I, 903). — $NH_4C_8H_4O_2N_3$. Nadeln. Gibt von 120° an Ammoniak ab, schmilzt nicht bis 320° (M., *G.* **30** I, 275). Nach Quenda (*C.* **1897** I, 903) enthält das Ammoniumsalz 2 Mol Krystallwasser. — $Cu(C_8H_4O_2N_3)_2 + 9H_2O$ (Gr., *C.* **1897** I, 903). — $Mg(C_8H_4O_2N_3)_2 + 4^1/_2H_2O$ (Gr.). — $Ba(C_8H_4O_2N_3)_2 + 4H_2O$ (Qu.).

3. Oxy-carbonsäuren $C_9H_9O_6N$.

1. ***2-[α.β-Dioxy-β-carboxy-äthyl]-pyridin-carbonsäure-(3), 2-[α.β-Dioxy-β-carboxy-äthyl]-nicotinsäure, α.β-Dioxy-β-[3-carboxy-pyridyl-(2)]-propionsäure, β-[3-Carboxy-pyridyl-(2)]-glycerinsäure*** $C_9H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 6-Oxy-chinolin mit Chlorkalk-Lösung in der Kälte (Rosenheim, Tafel, *B.* **26**, 1505). — Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther oder Benzol. — Bei längerem Kochen mit Wasser, beim Kochen mit $10^0/_0$iger Schwefelsäure oder beim Erwärmen des Calciumsalzes mit Salzsäure erhält man das zugehörige Lacton (Syst. No. 4331). — Gibt mit verdünnter wäßriger Eisenchlorid-Lösung eine citronengelbe Färbung. — $Ag_2C_9H_7O_6N$. Krystallinisch. Löslich in warmem Wasser unter teilweiser Zersetzung.

· CO_2H; N · CH(OH)·CH(OH)·CO_2H

2. ***2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-essigsäure-(5), α.α'-Dioxy-γ-picolin-β-carbonsäure-β'-essigsäure*** $C_9H_9O_6N$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

I. CH_3; $HO_2C·CH_2$ · · CO_2H; HO · N · OH

II. CH_3; $HO_2C·CH_2$ · · CN; HO · N · OH

2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-nitril]-essigsäure-(5), [2.6-Dioxy-4-methyl-5-cyan-pyridyl-(3)]-essigsäure $C_9H_8O_4N_2$, Formel II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetbernsteinsäureester, Cyanessigester und wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (Guareschi, *C.* **1905** II, 684). — Nadeln (aus Wasser). F: 202°. Löslich in Wasser. — Gibt mit Kaliumnitrit-Lösung eine blaue, mit Bromwasser eine fuchsinrote

Färbung, mit Eisenchlorid einen dunkelvioletten Niederschlag. — $NH_4C_9H_7O_4N_2$. Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 280°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(NH_4)_2C_9H_6O_4N_2$. Löslich in kaltem Wasser. — $AgC_9H_7O_4N_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion. — $Ag_2C_9H_6O_4N_2$. — $BaC_9H_6O_4N_2 + 2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in siedendem Wasser.

3. ***2.6-Dioxy-4-äthyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dioxy-4-äthyl-dinicotinsäure*** $C_9H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

C_2H_5
HO_2C· ·CO_2H
HO· N ·OH

2.6-Dioxy-4-äthyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxy-4-äthyl-3.5-dicyan-pyridin (β-Äthyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_9H_7O_2N_3 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Aufbewahren einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung von β.β-Diäthyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid (S. 357) (PEANO, *C.* **1901** I, 582). — Inversion von Rohrzucker in Gegenwart von 2.6-Dioxy-4-äthyl-3.5-dicyan-pyridin: TORRESE, *C.* **1907** I, 875. — $NH_4C_9H_6O_2N_3$. Kugelige Aggregate (aus Wasser). Sehr leicht löslich in warmem Wasser (P.).

4. **2.6-Dioxy-4-propyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dioxy-4-propyl-dinicotinsäure** $C_{10}H_{11}O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

$CH_2 \cdot C_2H_5$
HO_2C· ·CO_2H
HO· N ·OH

2.6-Dioxy-4-propyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxy-4-propyl-3.5-dicyan-pyridin (β-Propyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{10}H_9O_2N_3 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Butyraldehyd, Cyanessigsäuremethylester und Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1902** II, 700). Beim Aufbewahren von mit Ammoniak oder Magnesiumhydroxyd neutralisierten wäßrigen Lösungen von β-Äthyl-β-propyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid (S. 358) und von β.β-Dipropyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid (S. 358) (GU., *C.* **1901** I, 580). — Beim Erwärmen des Ammoniumsalzes mit 60%iger Schwefelsäure erhält man 2.6-Dioxy-4-propyl-pyridin (GU., *C.* **1902** II, 700; **1907** I, 459; vgl. GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 1075). — Fällungsreaktionen: GU., *C.* **1902** II, 700. — $NH_4C_{10}H_8O_2N_3$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Pyridin (GU., *C.* **1902** II, 700). Schmeckt sehr bitter. — $AgC_{10}H_8O_2N_3 + 1^1/_2(?)H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (GU., *C.* **1901** I, 580).

5. **2.6-Dioxy-4-isobutyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dioxy-4-isobutyl-dinicotinsäure** $C_{11}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

$CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$
HO_2C· ·CO_2H
HO· N ·OH

2.6-Dioxy-4-isobutyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxy-4-isobutyl-3.5-dicyan-pyridin (β-Isobutyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{11}H_{11}O_2N_3 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von Isovaleraldehyd und Ammoniak auf Cyanessigester oder Cyanacetamid (GUARESCHI, *C.* **1903** II, 192). — Inversion von Rohrzucker in Gegenwart von 2.6-Dioxy-4-isobutyl-3.5-dicyan-pyridin: TORRESE, *C.* **1907** I, 875. — $NH_4C_{11}H_{10}O_2N_3$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther (G.). — $CuC_{11}H_9O_2N_3$. Grüne Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser (G.). — $AgC_{11}H_{10}O_2N_3 + H_2O$. Prismen (aus Wasser) (G.). — $Co(C_{11}H_{10}O_2N_3)_2 + 7H_2O$. Nadeln. Gibt bei 135° $6H_2O$ ab und nimmt dann an der Luft wieder $4H_2O$ auf. — Weitere Salze: G.

6. **2.6-Dioxy-4-n-hexyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dioxy-4-n-hexyl-dinicotinsäure** $C_{13}H_{17}O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

$CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$
HO_2C· ·CO_2H
HO· N ·OH

2.6-Dioxy-4-n-hexyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxy-4-n-hexyl-3.5-dicyan-pyridin (β-n-Hexyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{13}H_{15}O_2N_3 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Umsetzung von Önanthol mit Cyanessigester und Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1903** II, 192). — Gibt beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure 2.6-Dioxy-4-n-hexyl-pyridin (GU., *C.* **1907** I, 459; vgl. GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 1075). — $NH_4C_{13}H_{14}O_2N_3$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Pyridin (GU., *C.* **1903** II, 192). — Salz des Nicotins s. bei diesem, Syst. No. 3470.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_6N$.

1. **2.6-Dioxy-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dioxy-4-phenyl-dinicotinsäure** $C_{13}H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

C_6H_5; HO_2C, CO_2H; HO, N, OH

2.6-Dioxy-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxy-4-phenyl-3.5-dicyan-pyridin (β-Phenyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{13}H_7O_2N_3$ = $NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Cyanessigester und Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1899** II, 118). — Nadeln (aus Wasser). F: 234—235° (GU.). Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer (Gu.). Inversion von Rohrzucker in Gegenwart von 2.6-Dioxy-4-phenyl-3.5-dicyan-pyridin: TORRESE, *C.* **1907** I, 875. — Gibt beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure 2.6-Dioxy-4-phenyl-pyridin (GU., *C.* **1901** I, 821; **1907** I, 459; vgl. GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 1075). — Salze: GU., *C.* **1899** II, 118. — $NH_4C_{13}H_6O_2N_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Salzsäure. — $Cu(C_{13}H_6O_2N_3)_2 + 6H_2O$. Gelbe Nadeln. Wird bei 100—105° unter Braunfärbung wasserfrei; nimmt an der Luft wieder $6H_2O$ auf und wird wieder gelb. — $Cu(C_{13}H_6O_2N_3)_2 + 4NH_3 + H_2O$. Blaue Nadeln. Geht bei 100—125° in ein grünes Salz $Cu(C_{13}H_6O_2N_3)_2 + 2NH_3$ über. Verbrennt unter starkem Anschwellen. — $AgC_{13}H_6O_2N_3$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{13}H_6O_2N_3)_2 + 4$ oder $4^1/_2H_2O$. Nadeln und Prismen. — $Fe(C_{13}H_6O_2N_3)_2 + 11$ oder $12H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Fe(C_{13}H_6O_2N_3)_3 + 9(?)H_2O$. Rotbraune Nadeln. Geht beim Kochen mit Wasser in ein Salz $Fe(OH)(C_{13}H_6O_2N_3)_2$ (ziegelrote Nadeln) über.

2.6-Dioxy-4-[3-nitro-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxy-4-[3-nitro-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin (β-[3-Nitro-phenyl]-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{13}H_6O_4N_4 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus 3-Nitro-benzaldehyd, Cyanessigester und Ammoniak (ISSOGLIO, *C.* **1904** I, 877). — Färbt sich von 200° an braun, zersetzt sich bei 260° (I.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Eisessig, schwer in Äther (I.). Inversion von Rohrzucker in Gegenwart von 2.6-Dioxy-4-[3-nitro-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin: TORRESE, *C.* **1907** I, 875. — $NH_4C_{13}H_5O_4N_4$. Gelbliche Prismen. Schmilzt unter Ammoniak-Entwicklung oberhalb 300° (I.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — $CuC_{13}H_5O_4N_4 + 2NH_3 + 3H_2O$. Bläulich, unbeständig. Geht bei 90—100° in ein grünes Salz $CuC_{13}H_5O_4N_4 + 1^1/_2NH_3 + 1^1/_2H_2O$ über, aus dem es in Ammoniak-Atmosphäre wieder zurückgebildet wird (I.). — $AgC_{13}H_5O_4N_4 + 4H_2O$. Hellgelb. Sehr schwer löslich in Wasser (I.). Gibt beim Erhitzen ein aus roten Nadeln bestehendes Sublimat. — $Ba(C_{13}H_5O_4N_4)_2 + 7H_2O$. Gelbliche Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (I.).

2.6-Dioxy-4-[4-nitro-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxy-4-[4-nitro-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin (β-[4-Nitro-phenyl]-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{13}H_6O_4N_4 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus 4-Nitro-benzaldehyd, Cyanessigester und Ammoniak (ISSOGLIO, *C.* **1904** I, 878). — Krystalle. Färbt sich von 250° an braun, zersetzt sich bei 270—275° (I.). Löslich in Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in Äther (I.). Inversion von Rohrzucker in Gegenwart von 2.6-Dioxy-4-[4-nitro-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin: TORRESE, *C.* **1907** I, 875. — $NH_4C_{13}H_5O_4N_4 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 250° (I.). Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. — $Ba(C_{13}H_5O_4N_4)_2 + 6H_2O$. Krystalle (I.).

2. **2.6-Dioxy-4-m-tolyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dioxy-4-m-tolyl-dinicotinsäure** $C_{14}H_{11}O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

$C_6H_4 \cdot CH_3$; HO_2C, CO_2H; HO, N, OH

2.6-Dioxy-4-m-tolyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxy-4-m-tolyl-3.5-dicyan-pyridin (β-m-Tolyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{14}H_9O_2N_3$ = $NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus m-Toluylaldehyd, Cyanessigester und Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1902** II, 699). — Das Ammoniumsalz liefert beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure 2.6-Dioxy-4-m-tolyl-pyridin (GU., *C.* **1902** II, 699; **1907** I, 459; vgl. GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 1075). — $NH_4C_{14}H_8O_2N_3$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 290° (GU.). Unlöslich in Äther, löslich in Pyridin. — $Cu(C_{14}H_8O_2N_3)_2 + 6H_2O$ (GU.). — $AgC_{14}H_8O_2N_3$. Mikrokrystallinischer Niederschlag (GU.).

3. **2.6-Dioxy-4-β-phenäthyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dioxy-4-β-phenäthyl-dinicotinsäure** $C_{15}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; HO_2C, CO_2H; HO, N, OH

2.6 - Dioxy - 4 - β - phenäthyl - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - dinitril, 2.6 - Dioxy-4-β-phenäthyl-3.5-dicyan-pyridin (β-[β-Phenäthyl]-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{15}H_{11}O_2N_3 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Umsetzung von Zimtaldehyd mit Cyanessigester oder Cyanacetamid und Ammoniak (PICCININI, *C.* **1903** II, 714). — $NH_4C_{15}H_{10}O_2N_3$. Krystallinisch (aus 90%igem Alkohol). F: 215—220° (Zers.). Löslich in ca. 2800 Tln. Wasser von 15°, fast unlöslich in Äther und Chloroform.

4. **2.6 - Dioxy - 4 - [4 - isopropyl - phenyl] - pyridin - dicarbonsäure - (3.5), 2.6 - Dioxy - 4 - [4 - isopropyl - phenyl] - dinicotinsäure** $C_{16}H_{15}O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

2.6-Dioxy-4-[4-isopropyl-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxy-4-[4-isopropyl-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin (β-[4-Isopropyl-phenyl]-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{16}H_{13}O_2N_3 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Umsetzung von Cuminaldehyd mit Cyanessigsäuremethylester und Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1902** II, 699). — Das Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure 2.6-Dioxy-4-[4-isopropyl-phenyl]-pyridin (GU., *C.* **1902** II, 699; **1907** I, 459; vgl. GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 1075). — $NH_4C_{16}H_{12}O_2N_3$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 290° (GU.). Löslich in Alkohol und Pyridin, unlöslich in Äther. — $Cu(C_{16}H_{12}O_2N_3)_2 + 8H_2O$ (?). Grünlichgelbe Nadeln (GU.). — $AgC_{16}H_{12}O_2N_3$. Gelblicher Niederschlag (GU.). — Salz des d-Coniins $C_8H_{17}N + C_{16}H_{13}O_2N_3$. Nadeln oder Prismen. F: 251—252° (GU.). — Salz des Nicotins s. bei diesem, Syst. No. 3470.

5. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_7N$.

1. **2.6 - Dioxy - 4 - [4 - oxy - phenyl] - pyridin - dicarbonsäure - (3.5), 2.6 - Dioxy - 4 - [4 - oxy - phenyl] - dinicotinsäure** $C_{13}H_9O_7N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

2.6-Dioxy-4-[4-methoxy-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxy-4-[4-methoxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin (β-[4-Methoxy-phenyl]-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{14}H_9O_3N_3 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf Anisaldehyd und Cyanessigester (GUARESCHI, *C.* **1899** II, 119). — Krystalle. Enthält 2 Mol Krystallwasser. Löslich in Wasser. — $NH_4C_{14}H_8O_3N_3 + H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_{14}H_8O_3N_3)_2 + 4NH_3 + H_2O$. Blaue Nadeln. — $AgC_{14}H_8O_3N_3$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in siedendem Wasser.

2. **Oxy-carbonsäure** $C_{16}H_{15}O_7N$, Formel I bezw. II bezw. III.

I. II. III.

Anhydroverbindung $C_{16}H_{13}O_6N$, Formel IV. Zur Konstitution vgl. die bei Corydalin (Bd. XXI, S. 217) zitierte Literatur. — *B.* Beim Kochen von Corydinsäure (S. 282) mit konz.

IV. (?) V.

Jodwasserstoffsäure (DOBBIE, MARSDEN, *Soc.* **71**, 662; HAARS, *Ar.* **243**, 186). — Gelbe Blättchen mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 281° (D., M.); färbt sich von 200° an dunkel, schmilzt

unter Zersetzung bei 278° (H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser und in organischen Lösungsmitteln (D., M.). Die alkal. Lösungen sind nach D., M. tiefrot, nach H. rotbraun. Neutralisiert bei der Titration gegen Phenolphthalein 2 Mol Kalilauge (H.). — $PbC_{18}H_{11}O_6N$. Scharlachrot. Schwer löslich in Wasser (D., M.).

Anhydroverbindung des Dimethyläthers, Corydinsäure (Corydsäure) $C_{18}H_{17}O_6N$, Formel V auf S. 281. Zur Konstitution vgl. die bei Corydalin (Bd. XXI, S. 217) zitierte Literatur. — *B.* Bei der Oxydation von Corydalin mit verd. Salpetersäure (Dobbie, Marsden, *Soc.* **71**, 661; Haars, *Ar.* **243**, 181). — Die aus alkal. Lösung durch Mineralsäure abgeschiedene Säure krystallisiert in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 218° (Zers.) (D., M.; H.), die nach H. $1H_2O$, nach D., M. $^1/_2H_2O$ (nach dem Trocknen bei 100°) enthalten; aus Wasser erhält man gelbe Nadeln mit $2H_2O$ vom Schmelzpunkt 218° oder durchsichtige Rhomboeder mit $1H_2O$ vom Schmelzpunkt 224° (H.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Äther; die Lösungen sind gelb (D., M.); ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (H.). Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: D., Lauder, *Soc.* **83**, 620. Neutralisiert bei der Titration gegen Phenolphthalein 1 Mol Kalilauge (D., M.; H.). — Gibt bei der Oxydation mit 2 Tln. Kaliumpermanganat in kaltem Wasser eine Verbindung $C_{16}H_{17}O_6N$ (s. u.) (D., Lau., *Soc.* **81**, 156), mit 4 Tln. Kaliumpermanganat in siedendem Wasser Metahemipinsäure, Corydilinsäure (S. 283) und 3-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.4.5) (?) (S. 186) (D., M.; D., Lau., *Soc.* **81**, 151; H., *Ar.* **243**, 188, 192; vgl. Lawson, Perkin, Robinson, *Soc.* **125** [1924], 632, 638). Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure: H., *Ar.* **243**, 187. Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure die Anhydroverbindung $C_{16}H_{13}O_6N$ (S. 281) (D., M.; H., *Ar.* **243**, 186). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge das Jodid des Corydinsäure-dimethylesters (s. u.) (H., *Ar.* **243**, 184).

Verbindung $C_{16}H_{17}O_6N$. *B.* Durch Oxydation von Corydinsäure mit 2 Tln. Kaliumpermanganat in kaltem Wasser (Dobbie, Lauder, *Soc.* **81**, 156). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 212—215°. Ist eine zweibasische Säure.

Dimethyläther-dimethylester, „Corydinsäure-dimethylester" $C_{20}H_{22}O_7N$, Formel I, bezw. desmotrope Formen (s. S. 281). *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Corydinsäure mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (Haars, *Ar.* **243**, 184). — $C_{20}H_{22}O_6N\cdot Cl + 4H_2O$. Rotgelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{22}O_6N\cdot I + 4H_2O$. Rotgelbe Krystalle. F: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{20}H_{22}O_6N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus angesäuertem Alkohol). F: 145°. — $2C_{20}H_{22}O_6N\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

I. $CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] — CH_2—CH_2 — N(—OH)=CH — C — $CH_3\cdot C$ — C=$C\cdot CO_2\cdot CH_3$; $CO_2\cdot CH_3$

6. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_8N$.

2.6-Dioxy-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5), Dioxy-β-carbocinchomeronsäure $C_8H_5O_8N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

CO_2H; $HO_2C\cdot$, $\cdot CO_2H$; $HO\cdot$, N, $\cdot OH$

Triäthylester $C_{14}H_{17}O_8N = NC_5(OH)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Kochen von $\alpha.\beta.\gamma$-Tricarbäthoxy-glutaconisoimid (Bd. XVIII, S. 513) mit absol. Alkohol (Errera, Perciabosco, *B.* **34**, 3706). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Kochen mit 2 Mol Natronlauge 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-monoäthylester (S. 275).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_8N$.

2.6-Dioxy-4-[3.4-dioxy-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dioxy-4-[3.4-dioxy-phenyl]-dinicotinsäure $C_{13}H_9O_8N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

$C_6H_3(OH)_2$; $HO_2C\cdot$, $\cdot CO_2H$; $HO\cdot$, N, $\cdot OH$

2.6 - Dioxy - 4 - [3.4 - dioxy - phenyl] - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - dinitril, 2.6 - Dioxy - 4 - [3.4 - dioxy - phenyl] - 3.5 - dicyan - pyridin (β - [3.4 - Dioxy - phenyl] - α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{13}H_7O_4N_3 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Umsetzung von Protocatechualdehyd mit Cyanessigester und Ammoniak (Piccinini, *C.* **1904** II, 903). — Krystalle. Färbt sich bei 250° braun. — $NH_4C_{13}H_6O_4N_3 + H_2O$. Existiert in 2 Modifikationen: α-Form. Nadeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 24° in 424 Tln. Wasser. β-Form. Bildet das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Protocatechualdehyd, Cyanessigester und Ammoniak. Prismen. Gibt das Krystallwasser schwerer ab als die α-Form. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 15,5° in 589 Tln. Wasser. Geht beim Kochen mit Wasser in die α-Form über. — $Ba(C_{13}H_6O_4N_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

2.6 - Dioxy - 4 - [4 - oxy - 3 - methoxy - phenyl] - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - dinitril, 2.6 - Dioxy - 4 - [4 - oxy - 3 - methoxy - phenyl] - 3.5 - dicyan-pyridin (β-[4-Oxy-3 - methoxy - phenyl] - α.γ - dicyan - glutaconsäure - imid) $C_{14}H_9O_4N_3 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Umsetzung von Vanillin mit Cyanessigester oder Cyanacetamid und Ammoniak (Piccinini, *C.* **1904** II, 902). — $NH_4C_{14}H_8O_4N_3 + 2^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Gibt im Vakuum und über Schwefelsäure $1^1/_2H_2O$ ab. Gibt bei 115—120° Ammoniak ab, färbt sich bei 250° braun. Löst sich bei 14° in 860, bei 65° in 185 Tln. Wasser. Gibt in wäßr. Suspension mit Bromwasser eine rote, auf Zusatz von Ammoniak in Grün und dann wieder in Rot übergehende Färbung.

2.6 - Dioxy - 4 - [3.4 - dimethoxy - phenyl] - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - dinitril, 2.6 - Dioxy - 4 - [3.4 - dimethoxy - phenyl] - 3.5 - dicyan - pyridin (β - [3.4 - Dimethoxy-phenyl]-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imid) $C_{15}H_{11}O_4N_3 = NC_5(OH)_2(CN)_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Umsetzung von Veratrumaldehyd mit Cyanessigester und Ammoniak (Piccinini, *C.* **1904** II, 903). — $NH_4C_{15}H_{10}O_4N_3 + 2^1/_2H_2O$. Prismen (aus 70%igem Alkohol). Färbt sich bei 280—290° braun. Leicht löslich in verd. Alkohol, fast unlöslich in Äther und Aceton.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_8N$.

3-Methyl-2-[4.5-dioxy-2-carboxy-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(4.5), 5-Methyl-6-[4.5-dioxy-2-carboxy-phenyl]-cinchomeronsäure $C_{15}H_{11}O_8N$, s. nebenstehende Formel.

3 - Methyl - 2 - [4.5 - dimethoxy - 2 - carboxy-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(4.5), Corydilinsäure (Corydilsäure) $C_{17}H_{15}O_8N = NC_5H(CH_3)(CO_2H)_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. die bei Corydalin (Bd. XXI, S. 217) zitierte Literatur. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Corydinsäure (S. 282) mit 4 Tln. Kaliumpermanganat in siedendem Wasser (Dobbie, Marsden, *Soc.* **71**, 663; D., Lauder, *Soc.* **81**, 155; Haars, *Ar.* **243**, 189). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 228° (D., M.; H.). Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (D., M.). — Gibt bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Metahemipinsäure und 3-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.4.5) (D., Lau.; vgl. Lawson, Perkin, Robinson, *Soc.* **125** [1924], 632, 638). — $Ag_3C_{17}H_{12}O_8N$ (D., M.). — Hydrochlorid. Sehr unbeständige, grünlichgelbe Krystalle (D., Lau.).

Hydroxymethylat des Corydilinsäure-trimethylesters $C_{21}H_{25}O_9N = (HO)(CH_3)NC_5H(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Corydilinsäure mit überschüssigem Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 80—90° (Haars, *Ar.* **243**, 191). — Jodid $C_{21}H_{24}O_8N \cdot I$. Citronengelbe Säulen. F: 142° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem Wasser. — Nitrat $C_{21}H_{24}O_8N \cdot NO_3 + 2H_2O$. Gelbliche Säulen. F: 102°.

7. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

4-Oxy-pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) bezw. 4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6), Pyridon-(4)-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) $C_9H_5O_9N$, Formel I bezw. II.

Tetraäthylester $C_{17}H_{21}O_9N = NC_5(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von Pyron-(4)-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)-tetraäthylester (Bd. XVIII, S. 514) mit wäßr. Ammoniak (PERATONER, STRAZZERI, *G.* 21 I, 304). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229°. Löslich in siedendem Wasser sowie in kalten konzentrierten Mineralsäuren.

8. Oxy-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

1 - Anilino - 2.6 - dioxy - piperidin - tetracarbonsäure - (2.3.5.6) - tetraäthylester und Homologe $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \text{---} CH(R) \text{---} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot (HO)C \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (R = H, CH_3, C_2H_5, $[CH_2]_5 \cdot CH_3$). Verbindungen, denen diese Formeln zugeschrieben werden, s. Bd. XV, S. 388.

1 - Ureido - 2.6 - dioxy - piperidin - tetracarbonsäure - (2.3.5.6) - tetraäthylester und Homologe $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \text{---} CH(R) \text{---} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot (HO)C \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (R = H, CH_3, C_2H_5, $[CH_2]_5 \cdot CH_3$). Verbindungen, denen diese Formeln zugeschrieben werden, s. Bd. III, S. 866, 867, 868.

G. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_5H_7O_3N$.

1. ***5-Oxo-pyrrolidin-carbonsäure-(2), Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der α-Amino-glutarsäure, Lactam der Glutaminsäure, Pyroglutaminsäure*** $C_5H_7O_3N = \begin{matrix} H_2C \text{---} CH_2 \\ OC \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***Rechtsdrehende Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der linksdrehenden α-Amino-glutarsäure, Lactam der l-Glutaminsäure*** $C_5H_7O_3N = \begin{matrix} H_2C \text{---} CH_2 \\ OC \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus rechtsdrehendem Pyroglutamid durch Kochen mit $^1/_2$ Mol Bariumhydroxyd in Wasser (MENOZZI, APPIANI, *G.* 24 I, 382). — F: 162°. $[\alpha]_D^{20}$: +7° (Wasser; c = 3). Gleicht in den übrigen Eigenschaften der linksdrehenden Form. — Geht beim Erhitzen auf 180° in die inaktive Form über. Das Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen auf 180° bis 190° inaktives Pyroglutamid.

Amid, rechtsdrehendes Pyroglutamid $C_5H_8O_2N_2 = NC_4H_6(:O) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von l-Glutaminsäure und Behandeln des (nicht näher beschriebenen) l-Glutaminsäure-monoäthylesters mit alkoh. Ammoniak (MENOZZI, APPIANI, *G.* 24 I, 380). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 165° (wasserfrei). $[\alpha]_D^{20}$: +41,3° (Wasser; c = 3). — Liefert beim Erhitzen für sich auf 180—190° oder mit alkoh. Ammoniak auf 140—150° inaktives Pyroglutamid. Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Bariumhydroxyd in Wasser l-Glutaminsäure, mit $^1/_2$ Mol Bariumhydroxyd in Wasser das Lactam der l-Glutaminsäure (s. o.).

b) ***Linksdrehende Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der rechtsdrehenden α-Amino-glutarsäure, Lactam der d-Glutaminsäure*** $C_5H_7O_3N = \begin{matrix} H_2C \text{---} CH_2 \\ OC \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus d-Glutaminsäure beim Erhitzen auf 150—160° (MENOZZI, APPIANI, *G.* 22 II, 106; 24 I, 373; vgl. E. FISCHER, DÖRPINGHAUS, *H.* 36, 476). Aus dem Ammoniumsalz der d-Glutaminsäure beim Erhitzen auf 150°, neben linksdrehendem Pyroglutamid (M., A., *G.* 24 I, 376, 377). Aus linksdrehendem Pyroglutamid durch Kochen mit $^1/_2$ Mol Bariumhydroxyd in Wasser (M., A., *G.* 24 I, 376). — Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bisphenoidisch (ARTINI, *G.* 22 II, 107; 24 I, 374; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* 3, 412). F: 162° (M., A., *G.* 24 I, 374). Löslich in 2,1 Tln. Wasser von 13° (M., A.). $[\alpha]_D^{11}$: —7,2° (Wasser; c = 13)

(M., A., *G.* **24** I, 375). — Geht beim Erhitzen auf 180° in die inaktive Form über (M., A.). Liefert beim Kochen mit Barytwasser d-Glutaminsäure (M., A.). Das Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen auf 180—190° inaktives Pyroglutamid (M., A., *G.* **24** I, 385).

Amid, linksdrehendes Pyroglutamid $C_5H_8O_2N_2 = NC_4H_6(:O)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus d-Glutaminsäure-monoäthylester bei der Einw. von alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (Menozzi, Appiani, *R. A. L.* [4] 7 I, 36). Aus dem Ammoniumsalz der d-Glutaminsäure beim Erhitzen auf 150°, neben linksdrehender Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (M., A., *G.* **24** I, 377). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Rhombisch (Artini, *R. A. L.* [4] 7 I, 38). F: ca. 165° (wasserfrei); leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in warmem Alkohol; $[\alpha]_D^{15}$: —40° (Wasser; c = 9) (M., A., *R. A. L.* [4] 7 I, 37, 38). — Geht beim Erhitzen für sich auf 200° oder mit alkoh. Ammoniak auf 140—150° in inaktives Pyroglutamid über (M., A., *G.* **24** I, 376; *R. A. L.* [4] 7 I, 38). Liefert beim Kochen mit $^1/_2$ Mol Bariumhydroxyd in wäßr. Lösung linksdrehende Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (M., A., *G.* **24** I, 377). Beim Kochen mit überschüssiger Alkalilauge oder Erhitzen mit Salzsäure erhält man d-Glutaminsäure (M., A., *G.* **24** I, 376; *R. A. L.* [4] 7 I, 37). — $C_5H_8O_2N_2 + HCl$. Nadeln (M., A., *G.* **24** I, 376).

c) ***Inaktive Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der inaktiven α-Amino-glutarsäure, Lactam der dl-Glutaminsäure*** $C_5H_7O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus dl-Glutaminsäure beim Erhitzen auf 150° (Menozzi, Appiani, *G.* **24** I, 384; *R. A. L.* [5] **3** I, 39). Aus d-Glutaminsäure durch Erhitzen auf 180—190° (Haitinger, *M.* **3**, 228; Anderlini, *G.* **19**, 100) oder durch Erhitzen mit Barytwasser unter Druck auf 160—170°, neben dl-Glutaminsäure (Hauptprodukt) (E. Fischer, Kropp, Stahlschmidt, *A.* **365**, 183). Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der d-, l- oder dl-Glutaminsäure auf 180—190°, neben dem Amid (M., A., *G.* **24** I, 387). Aus rechtsdrehender oder linksdrehender Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) durch Erhitzen auf 180° (M., A., *G.* **24** I, 387). Aus inakt. Pyroglutamid durch Erwärmen mit $^1/_2$ Mol Bariumhydroxyd in Wasser (M., A., *G.* **24** I, 387). In geringer Menge bei der Spaltung von Eieralbumin mit Barytwasser (Schützenberger, *A. ch.* [5] **16**, 382). — Prismen (aus Wasser). Monoklin sphenoidisch (Negri, *G.* **19**, 101; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 412). F: 182—183° (A.). Löslich in 19 Tln. Wasser von 13,5° (M., A., *G.* **22** II, 107). — Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes erhält man Pyrrol (Haitinger, *M.* **3**, 228). Beim Erhitzen mit Salzsäure (M., A., *G.* **24** I, 383) oder beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht dl-Glutaminsäure (M., A., *G.* **24** I, 387). — $AgC_5H_6O_3N$. Krystalle (aus Wasser). F: 176—180° (A.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in verd. Alkohol.

Amid, inaktives Pyroglutamid $C_5H_8O_2N_2 = NC_4H_6(:O)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von d-, l- oder dl-glutaminsaurem Ammonium auf 185—190° (Habermann, *A.* **179**, 251; Menozzi, Appiani, *G.* **24** I, 385; *R. A. L.* [4] 7 I, 35). Aus aktivem oder inaktivem Glutaminsäure-monoäthylester durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 140—150° (H., *A.* **179**, 255; M., A., *G.* **24** I, 385; *R. A. L.* [4] 7 I, 35). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) und Behandeln des (nicht näher beschriebenen) Äthylesters mit alkoh. Ammoniak in der Kälte (M., A., *G.* **24** I, 385). Aus dem Ammoniumsalz der rechtsdrehenden, linksdrehenden oder inaktiven Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) durch Erhitzen auf 180—190° (M., A., *G.* **24** I, 385). Aus rechtsdrehendem oder linksdrehendem Pyroglutamid durch Erhitzen für sich auf ca. 200° oder mit alkoh. Ammoniak auf 140—150° (M., A., *G.* **24** I, 385; *R. A. L.* [4] 7 I, 38). Durch Vermischen äquimolekularer Mengen von rechtsdrehendem und linksdrehendem Pyroglutamid (M., A., *G.* **24** I, 382). — Nadeln. Monoklin (prismatisch?) (Artini, *R. A. L.* [4] 7 I, 36; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 411; Ditscheiner, *A.* **179**, 252). F: 214° (M., A., *G.* **24** I, 385). Eine bei 18° gesättigte wäßrige Lösung enthält ca. 9% Amid (H.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — Liefert bei der Einw. von $^1/_2$ Mol Bariumhydroxyd in Wasser inaktive Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), bei der Einw. von 1 Mol Bariumhydroxyd in Wasser inaktive Glutaminsäure (M., A., *G.* **24** I, 383, 387). Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht inaktive Glutaminsäure (M., A., *G.* **24** I, 383; *R. A. L.* [4] 7 I, 39). — $AgC_5H_7O_2N_2$. Körnige Krystalle (H.). — $C_5H_8O_2N_2 + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen (H.). Leicht löslich in Wasser.

2. ***5-Oxo-pyrrolidin-carbonsäure-(3), Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3)*** $C_5H_7O_3N = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$.

1-Phenyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3), „Pseudoitaconanilsäure" $C_{11}H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH\cdot CO_2H \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Itaconsäure mit ca. 1 Mol Anilin in Wasser (Michael, Palmer, *Am.* **9**, 199; Anschütz, Reuter, *A.* **254**, 139, 141, 143; vgl. Gottlieb,

A. **77**, 284; TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **31**, 1239). Durch Erhitzen von Itabrombrenzweinsäurediäthylester mit 2 Mol Anilin in Alkohol im Rohr auf 100° und Kochen des rohen Äthylesters mit überschüssiger konz. Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol (A., R., *A.* **254**, 144). — Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 189° (teilweise Zers.) (G.; M., P.), 190° (A., R.). Unlöslich in verd. Salzsäure (M., P.). — Liefert beim Erhitzen auf 260° Itaconsäure, Citraconsäure, 1-Phenyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3)-anilid (s. u.) und Citraconanil (Bd. XXI, S. 407) (G., *A.* **77**, 287). Wird durch Erhitzen mit konz. Kalilauge im Rohr auf 100° oder durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert (A., R.). — $Cu(C_{11}H_{10}O_3N)_2$ (bei 160°) Blaugrün (G.). — $AgC_{11}H_{10}O_3N$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser) (G.). — $Ba(C_{11}H_{10}O_3N)_2$ (bei 170°). Sehr leicht löslich in Wasser (G.).

Chlorid $C_{11}H_{10}O_2NCl = \begin{array}{l}H_2C\text{————}CH\cdot COCl\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\end{array}$. *B.* Aus Pseudoitaconanilsäure durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform auf 50° (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* **254**, 147). — Krystallinisch. Wird durch Wasser sehr leicht verseift.

Anilid $C_{17}H_{16}O_2N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{————}CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von Itaconsäure mit überschüssigem Anilin auf 182° (GOTTLIEB, *A.* **77**, 282). Aus 1-Phenyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3)-chlorid bei der Einw. von Anilin in Chloroform (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* **254**, 148). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 185° (G.). Sublimierbar (G.). Leicht löslich in Äther, schwer in Wasser (G.). — Einw. von Salpeterschwefelsäure: G., *A.* **85**, 40.

1-p-Tolyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{13}O_3N = \begin{array}{l}H_2C\text{————}CH\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\end{array}$. *B.* Durch Kochen von Itaconsäure mit p-Toluidin und Wasser (SCHARFENBERG, *A.* **254**, 150). — Nadeln (aus Wasser). F: 184—185°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

1-α-Naphthyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{13}O_3N = \begin{array}{l}H_2C\text{————}CH\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CH_2\end{array}$. *B.* Durch Kochen von Itaconsäure mit α-Naphthylamin und Wasser (SCHARFENBERG, *A.* **254**, 151). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 205—206°. Sehr wenig löslich in Äther und Chloroform, löslich in heißem Alkohol.

1-Anilino-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{12}O_3N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{————}CH\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{array}$. *B.* Durch Kochen von Itaconsäure mit Phenylhydrazin und Wasser (SCHARFENBERG, *A.* **254**, 150). — Gelbe Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 193—194°. Schwer löslich in Äther und Chloroform.

3. ***Derivat der Pyrrolidon-(3)-carbonsäure-(2) oder der Pyrrolidon-(4)-carbonsäure-(3)*** $C_5H_7O_3N = \begin{array}{l}H_2C\text{——}CO\\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$ oder $\begin{array}{l}OC\text{——}CH\cdot CO_2H\\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2\end{array}$.

1-Phenyl-pyrrolidon-(3)-carbonsäure-(2) oder 1-Phenyl-pyrrolidon-(4)-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_3N = \begin{array}{l}H_2C\text{————}CO\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$ oder $\begin{array}{l}OC\text{————}CH\cdot CO_2H\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\end{array}$, bezw. desmotrope Formen. *B.* Der Äthylester entsteht aus Anilin-N-essigsäure-äthylester-N-[β-propionsäure-äthylester] (Bd. XII, S. 493) durch Kochen mit Natriumäthylat in Benzol; man verseift den Ester durch Kochen mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 442). — Krystalle (aus Wasser). F: 143—144°. — Spaltet beim Erhitzen auf 170—180° Kohlendioxyd ab. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Äthylester $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NC_4H_5(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Tafeln (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Alkohol). F: 69—70° (DE MOUILPIED, *Soc.* **87**, 443). — Gibt mit Phenylhydrazin eine bei 160—161° schmelzende Verbindung. Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine dunkelviolette Färbung.

2. Oxo-carbonsäuren $C_6H_9O_3N$.

1. ***6-Oxo-piperidin-carbonsäure-(2), 6-Oxo-pipecolinsäure, Piperidon-(6)-carbonsäure-(2), Lactam der α-Amino-adipinsäure*** $C_6H_9O_3N = \begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ OC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Aus α-Amino-adipinsäure durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt

(DIECKMANN, *B.* **38**, 1657). — Prismen (aus Wasser). F: 177—178°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Wasser. — Wird durch Kochen mit Barytwasser oder konz. Salzsäure zu α-Amino-adipinsäure aufgespalten.

2. *[5-Oxo-pyrrolidyl-(2)]-essigsäure, Pyrrolidon-(5)-essigsäure-(2), Lactam der β-Amino-adipinsäure* $C_6H_9O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$.

Pyrrolidon-(5)-essigsäure-(2)-amid $C_6H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln des Lactons der β-Oxy-adipinsäure (Bd. XVIII, S. 371) mit methylalkoholischer Salzsäure und nachfolgenden Erhitzen des entstandenen Methylesters mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (LEUCHS, MÖBIS, *B.* **42**, 1234). Entsteht analog aus β-Brom-adipinsäure (L., M.). — Nadeln oder Prismen (aus Essigester). F: 149—150° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Methyl-pyrrolidon-(5)-essigsäure-(2), Ekgoninsäure $C_7H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) *Linksdrehende Ekgoninsäure, l-Ekgoninsäure* $C_7H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus l-Ekgonin und d-Pseudoekgonin (S. 205) durch Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure, neben d-Tropinsäure (LIEBERMANN, *B.* **23**, 2519; **24**, 607, 612; vgl. WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **34**, 520). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 117—118° (L., *B.* **23**, 2521). $[\alpha]_D$: —43,2° (Wasser; c = 12) (L., *B.* **24**, 612). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L., *B.* **23**, 2521), ziemlich schwer löslich in siedendem Essigester, sehr schwer in Benzol (W., B.). — Liefert bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure N-Methyl-succinimid (Bd. XXI, S. 373) (W., *C.* **1903** I, 841). — Salze: L., *B.* **23**, 2522. — $AgC_7H_{10}O_3N$. — $Ca(C_7H_{10}O_3N)_2$ (bei 110°). — $Ba(C_7H_{10}O_3N)_2$ (bei 120°).

Methylester $C_8H_{13}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von l-Ekgoninsäure (WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **34**, 523). — Öl. Kp_{13}: 159° (W., HOLLANDER, *A.* **326**, 90). Leicht löslich in Wasser (W., B.).

Äthylester $C_9H_{15}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von l-Ekgoninsäure (LIEBERMANN, *B.* **24**, 611). — Öl.

b) *Inaktive Ekgoninsäure, dl-Ekgoninsäure* $C_7H_{11}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus Tropin (Bd. XXI, S. 16) durch Oxydation mit Chromschwefelsäure, neben inaktiver Tropinsäure (LIEBERMANN, *B.* **24**, 613; WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **34**, 520). Aus β-Brom-adipinsäure durch Erhitzen mit Methylamin in Benzol im Rohr auf 170—175° (W., HOLLANDER, *B.* **34**, 1819; *A.* **326**, 83). — Nadeln (aus Aceton, Essigester oder Alkohol + Äther). F: 93—94° (W., H.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Benzol, unlöslich in Äther (W., H.). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: W., H., *A.* **326**, 85. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 9×10^{-5} (W., H.). — Wird beim Kochen mit Barytwasser oder Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° nicht aufgespalten (W., H.). — $Cu(C_7H_{10}O_3N)_2 + 2^1/_2H_2O$. Grüne Nadeln oder Tafeln (aus wäßr. Aceton). Monoklin (W., H.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Aceton. — $AgC_7H_{10}O_3N$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 240° (Zers.) (W., H.). Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_{10}O_3N)_2$ (L., *B.* **24**, 614). — $C_7H_{11}O_3N + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). Erweicht bei 80°; F: 133° (W., H.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_8H_{13}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von dl-Ekgoninsäure (WILLSTÄTTER, HOLLANDER, *A.* **326**, 89). — Öl. Kp_{19}: 165—170°. Mischbar mit Wasser.

3. ***5-Oxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2), 2-Methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_6H_9O_3N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$.

2-Methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid $C_6H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Aus 2-Methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (KÜHLING, *B.* **23**, 708). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

2-Methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril, 2-Methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) $C_6H_8ON_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CN \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Lävulinsäure-äthylester, Blausäure und Ammoniak in alkoh. Lösung (KÜHLING, *B.* **22**, 2369). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Spaltet beim Erhitzen mit verd. Alkalilauge Blausäure ab. Liefert bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in sehr verdünntem, wäßrigem Ammoniak 2-Methyl-pyrrolidon-(5)-thiocarbonsäure-(2)-amid (S. 292). Beim Erwärmen mit Hydroxylamin in wäßr. Lösung auf 100° erhält man das Amidoxim (s. u.).

2-Methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amidoxim $C_6H_{11}O_2N_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} H_2C\text{——}CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot OH \end{array}$. *B.* Aus 2-Methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril durch Erwärmen mit Hydroxylamin in wäßr. Lösung auf 100° (KÜHLING, *B.* **22**, 2370). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 156°. — $Cu(C_6H_{10}O_2N_3)_2$. Stahlblaue Blättchen.

1-Äthyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_8H_{13}O_3N = C_2H_5\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen des Amids (s. u.) mit Kalilauge (KÜHLING, *B.* **23**, 710). — Nadeln (aus Benzol). F: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther.

Amid $C_8H_{14}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (KÜHLING, *B.* **23**, 710). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 183°. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Nitril, **1-Äthyl-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5)** $C_8H_{12}ON_2 = C_2H_5\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Lävulinsäure-äthylester, Blausäure und Äthylamin in alkoh. Lösung (KÜHLING, *B.* **23**, 709). — Sirup. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Destillieren. Spaltet beim Erhitzen mit Alkalien Blausäure ab.

Amidoxim $C_8H_{15}O_2N_3 = C_2H_5\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_2H_5\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Aus 1-Äthyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-thiocarbonsäure-(2)-amid durch Kochen mit Hydroxylamin in wäßr. Lösung (KÜHLING, *B.* **23**, 712). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: ca. 160° (Zers.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen schon teilweise bei 100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Lävulinsäure-äthylester mit wasserfreier Blausäure und Anilin, Behandeln des entstandenen Nitrils mit alkoh. Salzsäure und nachfolgenden Kochen mit Alkalilauge (KÜHLING, *B.* **22**, 2367). — Prismen (aus Wasser). F: 183°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — $AgC_{12}H_{12}O_3N$. Schuppen. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{12}O_3N)_2$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

1-[4-Chlor-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{12}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (S. 289) durch Kochen mit verd. Salzsäure (WEBER, *B.* **40**, 4046). — Nadeln (aus Wasser). F: 179°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, heißem Wasser und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — $Ba(C_{12}H_{11}O_3NCl)_2 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{12}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (S. 289) durch Kochen mit verd. Salzsäure (WEBER, *B.* **40**, 4047). — Nadeln (aus Wasser). F: 189°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, Äther und Ligroin. — $AgC_{12}H_{11}O_3NBr$. Prismen. — $Ba(C_{12}H_{11}O_3NBr)_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

1-[4-Jod-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{12}O_3NI = C_6H_4I\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (S. 289) durch Kochen mit verd. Salzsäure (WEBER, *B.* **40**, 4049). — Nadeln (aus Wasser). F: 211—212°. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich

in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. — $AgC_{12}H_{11}O_3NI$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-[4-Chlor-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester $C_{13}H_{14}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[4-Chlor-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (WEBER, *B.* **40**, 4047). — Erstarrt nach längerem Aufbewahren.

1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester $C_{13}H_{14}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (WEBER, *B.* **40**, 4048). — Prismen. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin.

1-[4-Jod-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester $C_{13}H_{14}O_3NI = C_6H_4I \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Braunes, dickflüssiges Öl (WEBER, *B.* **40**, 4049).

1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (s. bei der Säure, S. 288) durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (KÜHLING, *B.* **22**, 2366). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-anilid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Methyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Bd. XVIII, S. 371) durch Kochen mit Anilin und salzsaurem Anilin (R. MEYER, KISSIN, *B.* **42**, 2837). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°. Unlöslich in Alkalilauge.

1-[4-Chlor-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid $C_{12}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt Lävulinsäure-äthylester mit 4-Chlor-anilin und Blausäure in absol. Alkohol unter Druck auf 100° und behandelt das Reaktionsprodukt (F: 40—42°) mit kalter rauchender Salzsäure (WEBER, *B.* **40**, 4046). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 207°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Benzol, Ligroin und Äther.

1-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid $C_{12}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt Lävulinsäure-äthylester, 4-Brom-anilin und wasserfreie Blausäure in absol. Alkohol unter Druck auf 100° und behandelt das Reaktionsprodukt (Nadeln; F: 49—51°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser und Ligroin) mit kalter rauchender Salzsäure (WEBER, *B.* **40**, 4047). — Säulenförmige Prismen. F: 208°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther.

1-[4-Jod-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid $C_{12}H_{13}O_2N_2I = C_6H_4I \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt Lävulinsäure-äthylester, 4-Jod-anilin und wasserfreie Blausäure in absol. Alkohol unter Druck auf 100° und behandelt das Reaktionsprodukt mit kalter konzentrierter Salzsäure (WEBER, *B.* **40**, 4049). — Prismen (aus Aceton). F: 222°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther.

1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Kochen mit verd. Salzsäure (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1223). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 209,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Wasser.

Amid $C_{13}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Einw. von kalter rauchender Salzsäure (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1223). — Säulen (aus Wasser). F: 215,5°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol und Ligroin, schwer löslich in Äther.

Nitril, 1-o-Tolyl-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) $C_{13}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Lävulinsäure-äthylester mit o-Toluidin und Blausäure in absol. Alkohol unter Druck auf 100° (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1223). — Gelbes Öl.

1-m-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1222). — Nadeln (aus Wasser). F: 136°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin. — $AgC_{13}H_{14}O_3N$. Tafeln.

Methylester $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1222).

Amid $C_{13}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1222). — Prismen. F: 198°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig und heißem Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

Nitril, 1-m-Tolyl-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) $C_{13}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CN$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1222). — Dunkelbraunes Öl.

1-p-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1220). — Tafeln (aus Wasser). F: 204°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. — $AgC_{13}H_{14}O_3N$. Tafeln. — $Ba(C_{13}H_{14}O_3N)_2 + 4H_2O$. Krystalle.

Methylester $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1221). — Öl. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Amid $C_{13}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1220). — Blätter (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in heißem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Anilid $C_{19}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) durch Erwärmen mit Thionylchlorid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Anilin in Benzol (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1221). — Tafeln (aus Ligroin).

p-Toluidid $C_{20}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von γ-Methyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Bd. XVIII, S. 371) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (R. MEYER, KISSIN, *B.* **42**, 2838). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198° bis 199°.

Nitril, 1-p-Tolyl-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) $C_{13}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CN$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1219). — Öl.

Amidoxim $C_{13}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril und Hydroxylamin in verd. Alkohol (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1221). — Nadeln (aus Benzol). F: 163,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser und kaltem Benzol.

1-Benzyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril, 1-Benzyl-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) $C_{13}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Lävulinsäure-äthylester mit Benzylamin und wasserfreier Blausäure in absol. Alkohol unter Druck auf 100° (KÜHLING, FRANK, *B.* **42**, 3954). — Krystalle (aus Ligroin oder aus Benzol + Ligroin). F: 76—77°. Schwer löslich in Wasser, Ligroin und Äther, leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig und Chloroform. — Gibt in Benzol mit einer äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid 1-Benzyl-2-methyl-2-acetyl-pyrrolidon-(5) (Bd. XXI, S. 392).

1-[2.3-Dimethyl-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1227). — Nadeln (aus Wasser). F: 186°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Wasser, Äther und Benzol.

Methylester $C_{15}H_{19}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nicht vollständig erstarrendes Öl (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1228).

Amid $C_{14}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1227). — Tafeln (aus Alkohol). F: 203°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Wasser.

Nitril, 1-[2.3-Dimethyl-phenyl]-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) $C_{14}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O) \cdot (CH_3) \cdot CN$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1227). — Öl.

Amidoxim $C_{14}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. Krystalle. F: 122° (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1228).

1-[3.4-Dimethyl-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-

carbonsäure-(2) (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1226). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und warmem Alkohol, schwer in Wasser, Äther und Benzol. — $Ba(C_{14}H_{16}O_3N)_2 + 2H_2O$.

Methylester $C_{15}H_{19}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Teilweise erstarrendes, hellgelbes Öl (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1227).

Amid $C_{14}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1226). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 206—207°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

Nitril, 1-[3.4-Dimethyl-phenyl]-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) $C_{14}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CN$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1226). — Öl.

Amidoxim $C_{14}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 110° (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1227).

1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1225). — Prismen (aus Wasser). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Benzol und Ligroin. — $Cu(C_{14}H_{16}O_3N)_2 + 1^1/_2H_2O$. Grüne Tafeln.

Methylester $C_{15}H_{19}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Aceton + Ligroin). F: 97,5° (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1226). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich.

Amid $C_{14}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1225). — Nadeln (aus Wasser). F: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

Nitril, 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) $C_{14}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CN$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1225). — Hellgelbes Öl.

1-[2.5-Dimethyl-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1226). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 226°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Amid $C_{14}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1226). — Tafeln (aus Wasser). F: 211°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, schwerer in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

Nitril, 1-[2.5-Dimethyl-phenyl]-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) $C_{14}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CN$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1226). — Hellgelbes Öl.

1-α-Naphthyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{15}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1225). — Nadeln (aus Wasser). F: 255°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in heißem Wasser und Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

Methylester $C_{17}H_{17}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 91° (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1225).

Amid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1224). — Nadeln. F: 247,5—248°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Nitril, 1-α-Naphthyl-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) $C_{16}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CN$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1224). — Dunkelbraunes Öl.

1-β-Naphthyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{15}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1224). — Blättchen. F: 231°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol, Chloroform und heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $Ba(C_{16}H_{14}O_3N)_2$. Krystalle. — $Zn(C_{16}H_{14}O_3N)_2 + 2^1/_2H_2O$. Prismen.

Methylester $C_{17}H_{17}O_3N = C_{10}H_7\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 104—105° (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1224).

Amid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1223). — Krystalle. F: 223°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in heißem Wasser und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol.

Nitril, 1-β-Naphthyl-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) $C_{16}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CN$. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1223). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 78,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Amidoxim $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_{10}H_7\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_{10}H_7\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. Blättchen (aus Benzol). F: 176° (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1224).

1-[4-Carboxy-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{13}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-[4-Carbäthoxy-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid durch Kochen mit verd. Salzsäure (WEBER, *B.* **40**, 4051). — Prismen mit 1 H_2O. F: 228—229°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin und Chloroform.

1-[4-Carbomethoxy-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid $C_{14}H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man kondensiert 4-Amino-benzoesäure-methylester mit Lävulinsäure-äthylester und Blausäure in absol. Alkohol unter Druck bei 100° und behandelt das Kondensationsprodukt mit kalter rauchender Salzsäure (WEBER, *B.* **40**, 4051). — Krystalle (aus Benzol). F: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, schwer in heißem Wasser, kaum löslich in Äther und Ligroin.

1-[4-Carbäthoxy-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid $C_{15}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus γ-[4-Carbäthoxy-anilino]-γ-cyan-valeriansäure-äthylester (Bd. XIV, S. 435) bei der Einw. von kalter rauchender Salzsäure (WEBER, *B.* **40**, 4051). — Krystalle. F: 149°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Benzol und heißem Wasser, kaum löslich in Ligroin und Äther.

2-Methyl-pyrrolidon-(5)-thiocarbonsäure-(2)-amid $C_6H_{10}ON_2S =$

H_2C——CH_2
$OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$

. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit etwas Ammoniak versetzte wäßrige Lösung von 2-Methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (KÜHLING, *B.* **22**, 2370). — Prismen (aus Wasser). F: 220° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

1-Äthyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-thiocarbonsäure-(2)-amid $C_8H_{14}ON_2S = C_2H_5\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit etwas Ammoniak versetzte alkoh. Lösung von 1-Äthyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (KÜHLING, *B.* **23**, 711). — Prismen (aus Wasser). F: ca. 176° (Zers.). Unlöslich in Äther.

1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-thiocarbonsäure-(2)-amid $C_{12}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak versetzte wäßr. Lösung von 1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril (KÜHLING, *B.* **22**, 2368). — Nadeln (aus Wasser). F: 193° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

1-p-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-thiocarbonsäure-(2)-amid $C_{13}H_{16}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf 1-p-Tolyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-nitril in wäßrigem oder wäßrig-alkoholischem Ammoniak (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1221). — Krystalle (aus Wasser). F: 207—208° (Zersetzung).

1-[2.3-Dimethyl-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-thiocarbonsäure-(2)-amid $C_{14}H_{18}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 217° (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1228).

1-[3.4-Dimethyl-phenyl]-2-methyl-pyrrolidon-(5)-thiocarbonsäure-(2)-amid $C_{14}H_{18}ON_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NC_4H_4(:O)(CH_3)\cdot CS\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 220° (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1227).

1-β-Naphthyl-2-methyl-pyrrolidon-(5)-thiocarbonsäure-(2)-amid $C_{16}H_{16}ON_2S = C_{10}H_7 \cdot NC_4H_4(:O)(CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 151° (KÜHLING, FALK, *B.* **38**, 1224).

3. 6-Oxo-4-methyl-piperidin-carbonsäure-(2), α'-Oxo-γ-pipecolin-α-carbonsäure, 4-Methyl-piperidon-(6)-carbonsäure-(2) $C_7H_{11}O_3N$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ OC\text{---}NH\text{---}CH\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Durch Einengen einer wäßrigen oder salzsauren Lösung von α'-Amino-β-methyl-adipinsäure (DIECKMANN, *B.* **38**, 1659). — Prismen mit 1 H_2O. F: 124°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Chloroform. — Wird durch Kochen mit Alkalien oder konz. Salzsäure zu α'-Amino-β-methyl-adipinsäure aufgespalten. — $AgC_7H_{10}O_3N + H_2O$. Nädelchen (aus Wasser).

4. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{13}O_3N$.

1. *4-Oxo-2.6-dimethyl-piperidin-carbonsäure-(2), γ-Oxo-α.α'-lupetidin-α-carbonsäure, 2.6-Dimethyl-piperidon-(4)-carbonsäure-(2)* $C_8H_{13}O_3N$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot CO\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$$

Oxim der 1-Oxy-2.6-dimethyl-piperidon-(4)-carbonsäure-(2) $C_8H_{14}O_4N_2$ =

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{---}N(OH)\text{---}C(CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Aus dem Anhydrid der Acetondibrenztraubensäure (Bd. III, S. 830) bei der Einw. von Hydroxylamin in Wasser (DOEBNER, *B.* **31**, 684). — Nadeln. F: 209° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen und Mineralsäuren.

2. *5-Oxo-2.4.4-trimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2), 2.4.4-Trimethyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Mesitylsäure* $C_8H_{13}O_3N$ =

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{------}CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Durch Kochen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Aceton mit Kaliumcyanid und Alkohol (SIMPSON, *A.* **148**, 352; PINNER, *B.* **14**, 1072; **15**, 577). Durch Kochen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Mesityloxyd (Bd. I, S. 736) mit Kaliumcyanid und Alkohol (WEIDEL, HOPPE, *M.* **13**, 605). Aus dem aus Mesityloxyd und Blausäure erhaltenen Additionsprodukt durch Kochen mit Kalilauge (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4070). Aus dem Dinitril der α'-Oxy-α.α.α'-trimethyl-glutarsäure durch Erwärmen mit Salzsäure (LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1224). — Wasserfreie Prismen (aus Aceton); Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Monoklin (HOCKAUF, *M.* **13**, 607; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 542). F: 174° (P., *B.* **14**, 1074), 171° bis 172° (W., H.; K.), 171° (S.). Destillierbar (P., *B.* **14**, 1074). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in kaltem Wasser (S.). Leicht löslich in konz. Säuren (P., *B.* **14**, 1074). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung Dimethylmalonsäuremonoamid und α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-imid (Bd. XXI, S. 387) (P., *B.* **14**, 1075; **15**, 580). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° erhält man Mesitonsäure (Bd. III, S. 702) (P., *B.* **15**, 584). — $AgC_8H_{12}O_3N$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (S.).

Äthylester $C_{10}H_{17}O_3N$ =

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{------}CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

B. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Mesitylsäure mit Äthylbromid (PINNER, *B.* **14**, 1074). Aus Mesitylsäure bei der Einw. von alkoh. Salzsäure (WEIDEL, HOPPE, *M.* **13**, 608). — Prismen (aus Äther). Monoklin (HOCKAUF, *M.* **13**, 608; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 543). F: 90° (P.), 87° (W., H.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser (P.). Leicht löslich in verd. Säuren (P.). — Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid eine Verbindung $C_{17}H_{21}O_4N$, die bei ca. 74° schmilzt (P., *B.* **14**, 1077).

Amid $C_8H_{14}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C\text{------}CH_2 \\ OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$$

B. Durch Kochen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Aceton mit Kaliumcyanid und Alkohol (PINNER, *B.* **15**, 577). Aus Mesitylsäureäthylester durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° (P., *B.* **15**, 578). — Krystalle. F: 222°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. *5-Oxo-2.3.3 (oder 3.3.4)-trimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2) (?), 2.3.3 (oder 3.3.4)-Trimethyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (?)* $C_8H_{13}O_3N$ =
H_2C——$C(CH_3)_2$ / $OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$ (?) oder $CH_3\cdot HC$——$C(CH_3)_2$ / $OC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{14}H_{17}O_4N_2Br$ (Bd. XVIII, S. 321) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **6** I, 237; *G.* **29** II, 563, 580). — Prismen (aus Essigester). F: 189—190°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser.

5. **ε-Lactam der ε-Amino-β.β.δ (oder β.δ.δ)-trimethyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure** $C_{10}H_{17}O_3N$ = $H_2C<$ $C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CH_3$ / CO——NH——CH_2 oder $H_2C<$ $C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CH_3$ / NH——CO——CH_2. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Oxims des Isophoroncarbonsäureäthylesters (Bd. X, S. 635) durch Reduktion mit Natrium und siedendem Methanol (SKITA, *B.* **40**, 4179). — Nadeln (aus Aceton + Essigester). F: 153—154°. Kp_8: 125°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Essigsäure.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3N$.

1. **5-Oxo-2-methyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3), 2-Methyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)** $C_6H_7O_3N$ = H_2C——$C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$ (C=C).

2-Methyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_8H_{11}O_3N$ = H_2C——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von [α-Amino-äthyliden]-bernsteinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 802) auf 145—150° (EMERY, *A.* **260**, 144; *Am.* **13**, 90). — Nadeln (aus Äther oder Wasser). F: 133—134°. Kp_{12}: 195°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff.

2-Methyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-amid $C_6H_8O_2N_2$ = H_2C——$C\cdot CO\cdot NH_2$ / $OC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Bei 24-stündiger Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf Acetbernsteinsäureester (Bd. III, S. 801) bei gewöhnlicher Temperatur (RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* **71**, 331; vgl. aber GUARESCHI, *C.* **1897** I, 283; *J.* **1897**, 1599). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 250° (R., H.). Leicht löslich in siedendem Wasser (R., H.). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge Bernsteinsäure (R., H.).

1.2-Dimethyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_9H_{13}O_3N$ = H_2C——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren von Acetbernsteinsäureester mit Methylamin in Alkohol und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (EMERY, *A.* **260**, 146; *Am.* **13**, 92). — Nadeln (aus Äther oder Schwefelkohlenstoff). F: 42°. Kp_{11}: 160°. Sehr leicht löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff.

1-Äthyl-2-methyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{15}O_3N$ = H_2C——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (EMERY, *A.* **260**, 148; *Am.* **13**, 94). — Nadeln. F: 75—76°. Kp_{14}: 165°.

1-Propyl-2-methyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{17}O_3N$ = H_2C——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Analog der entsprechenden 1-Methyl-Verbindung (EMERY, *A.* **260**, 148; *Am.* **13**, 95). — Nadeln. F: 50°. Kp_{14-15}: 172°.

1-Isobutyl-2-methyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{19}O_3N$ = H_2C——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CH_3$. *B.* Analog der entsprechenden 1-Methyl-Verbindung (EMERY, *A.* **260**, 150; *Am.* **13**, 96). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 68°. Kp_{15}: 175°.

1-Isoamyl-2-methyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{21}O_3N$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_5H_{11})\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Analog der entsprechenden 1-Methyl-Verbindung (Emery, *A.* **260**, 150; *Am.* **13**, 97). — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 51—52°. Kp_{16}: 188°.

1-Acetyl-2-methyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{13}O_4N$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester mit Acetanhydrid auf 155—160° (Emery, *A.* **260**, 145; *Am.* **13**, 92). — Krystallpulver (aus Äther). F: 141—142°. Schwer löslich in Äther.

2. Oxo-carbonsäuren $C_7H_9O_3N$.

1. *6-Oxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), α'-Oxo-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α-picolin-β-carbonsäure* $C_7H_9O_3N$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$.

Äthylester $C_9H_{13}O_3N$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Aufbewahren von α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester mit alkoh. Ammoniak und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (Emery, *Am.* **13**, 352). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 156°.

1-Phenyl-6-oxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{17}O_3N$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{—}CH_2\text{—}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Aufbewahren von α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester mit Anilin und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (Emery, *Am.* **13**, 353). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 196—197°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther.

2. *5-Oxo-2.4-dimethyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3), 2.4-Dimethyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)* $C_7H_9O_3N$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{———}C\cdot CO_2H\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$.

2.4-Dimethyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_9H_{13}O_3N$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{———}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Aufbewahren von α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit alkoh. Ammoniak (Emery, *A.* **260**, 151; *Am.* **13**, 97). — Prismen (aus Essigester). F: 127°. Schwer löslich in Essigester.

3. 6-Oxo-2.2-dimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4)

$C_8H_{11}O_3N$ = $\begin{array}{l}HC:C(CO_2H)\cdot CH_2\\ OC\text{——}NH\text{——}C(CH_3)_2\end{array}$.

6-Oxo-1.2.2-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4) $C_9H_{13}O_3N$ = $\begin{array}{l}HC:C(CO_2H)\cdot CH_2\\ OC\text{—}N(CH_3)\text{—}C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von 6-Oxo-1.2.2.4-tetramethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril (S. 296) mit verd. Kaliumpermanganat-Lösung (Piccinini, *C.* **1907** I, 411, 413). — Prismen (aus Wasser). F: 174—174,5°. Sublimiert bei 270° unzersetzt. Zersetzt sich bei 290—300°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Benzol und warmem absolutem Alkohol, löslich in Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform 3.3-Dibrom-6-oxo-1.2.2-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4), in Essigsäure 3.5-Dibrom-6-oxo-1.2.2-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4). Ist beständig gegen Kalilauge und Mineralsäuren. Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd unter vermindertem Druck Methylamin, Oxalsäure, Acrylsäure (?) und andere Produkte. — Die wäßr. Lösung gibt mit Kupfersulfat eine grüne Färbung. Eisensalze bewirken in wäßriger, alkoholischer oder Aceton-Lösung eine blutrote Färbung. — $NaC_9H_{12}O_3N + H_2O$. Weiße Masse. — $Ba(C_9H_{12}O_3N)_2$. Amorph.

3.3-Dibrom-6-oxo-1.2.2-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4) $C_9H_{11}O_3NBr_2$ = $\begin{array}{l}HC:C(CO_2H)\cdot CBr_2\\ OC\text{—}N(CH_3)\text{—}C(CH_3)_2\end{array}$. *B.* Beim Bromieren der vorangehenden Verbindung

in Chloroform-Lösung (PICCININI, *C.* **1907** I, 412). — Prismen mit $^1/_2C_6H_6$ (aus Benzol). F: 201—202°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Schwefelkohlenstoff. — Spaltet bei mehrstündigem Kochen mit Wasser alles Brom ab. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung.

3.5-Dibrom-6-oxo-1.2.2-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4) $C_9H_{11}O_3NBr_2 = \begin{matrix} BrC:C(CO_2H)\cdot CHBr \\ OC—N(CH_3)—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Bromieren der 6-Oxo-1.2.2-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4) in essigsaurer Lösung (PICCININI, *C.* **1907** I, 412). — Prismen (aus Benzol). F: 137—139°. Schwer löslich in Wasser. — Zersetzt sich bei raschem Erhitzen sowie bei längerer Einw. von Wasser.

4. 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)

$C_9H_{13}O_3N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C:C(CH_3)\cdot CH_2 \\ OC—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Man versetzt eine kalte Lösung des Amids (s. u.) in 95%iger Schwefelsäure mit kalter konzentrierter Natriumnitrit-Lösung und erwärmt zum Schluß langsam auf 80—90° (PICCININI, *Atti Accad. Torino* **43** [1907/08], 556). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 116—117° (korr.) unter Bildung von 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin (Bd. XXI, S. 260). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol. — $NaC_9H_{12}O_3N + 2H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_9H_{12}O_3N)_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

Amid $C_9H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2N\cdot CO\cdot C:C(CH_3)\cdot CH_2 \\ OC—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Man löst das Nitril (s. u.) in 95%iger Schwefelsäure, erhitzt kurze Zeit auf 150—160° und versetzt nach dem Abkühlen mit Wasser (PICCININI, *Atti Accad. Torino* **43** [1907/08], 550, 555). — Prismen (aus Wasser). F: 199—200° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther und Benzol.

Nitril, 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_9H_{12}ON_2 = \begin{matrix} NC\cdot C:C(CH_3)\cdot CH_2 \\ OC—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von Cyanessigester auf Diacetonamin (Bd. IV, S. 322); entsteht daher auch beim Behandeln von Aceton oder Mesityloxyd mit Ammoniak und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Cyanessigester (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* **28**, 333; *B.* **26** Ref., 450). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 194—194,5° (GU.). Sublimiert in Nadeln (teilweise Zers.). Schwer löslich in Benzol; 1 Tl. löst sich bei 14° in etwa 345 Tln. Wasser (GU.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 320—330° zum größten Teil in Methan und α'-Oxy-β'-cyan-α.γ-lutidin (S. 222) (GU., GRANDE, *C.* **1899** II, 440). Gibt bei der Einw. von Natrium und Amylalkohol 2.2.4-Trimethyl-piperidin, 4.6.6.4'.6'.6'-Hexamethyl-[dipiperidyl-(3.3')], 2.2.4-Trimethyl-piperidin-carbonsäure-(5) und eine in Blättchen krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 283° (ISSOGLIO, *C.* **1908** II, 1444). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150—160° 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin (PICCININI, *Atti Accad. Torino* **42** [1906/07], 1013).

6-Oxo-1.2.2.4-tetramethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5) $C_{10}H_{15}O_3N = \begin{matrix} HO_2C\cdot C:C(CH_3)\cdot CH_2 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei längerem Erhitzen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit Salzsäure (D: 1,19) auf 120—125° (PICCININI, *Atti Accad. Torino* **43** [1907/08], 553). Aus dem Amid beim Erhitzen mit 45%iger Schwefelsäure sowie beim Versetzen der Lösung in konz. Schwefelsäure mit einer kalten Natriumnitrit-Lösung und nachfolgenden Erwärmen auf 80—90° (P.). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 118—120° bezw. 125—126° unter Bildung von 6-Oxo-1.2.2.4-tetramethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin. Löslich in Alkohol, schwer in Äther, Petroläther und Benzol. — $Ba(C_{10}H_{14}O_3N)_2$. Löslich in Alkohol.

Amid $C_{10}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot NC_5H_2(:O)(CH_3)_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit 95%iger Schwefelsäure auf 150—160° (PICCININI, *Atti Accad. Torino* **43**, [1907/08], 550, 551). — Prismen (aus Wasser). F: 195—196°. Sehr leicht löslich in Wasser Methanol, heißem Alkohol und Chloroform, schwer löslich oder unlöslich in Äther, Aceton und Benzol.

Nitril, 6-Oxo-1.2.2.4-tetramethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot NC_5H_2(:O)(CH_3)_3\cdot CN$. *B.* Beim Umsetzen von Cyanessigester mit Methylamin in wäßr.

Aceton (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* **28**, 341; *B.* **26** Ref., 451). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 142—143,5° (GU.). Sehr schwer löslich in Äther (GU.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 320—330° in Methan und 1.2.4-Trimethyl-5-cyan-pyridon-(6) (S. 303) (GU., GRANDE, *C.* **1899** II, 440). Liefert beim Behandeln mit verd. Kaliumpermanganat-Lösung 6-Oxo-1.2.2-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4) und eine neutrale Verbindung $C_{10}H_{16}O_4N_2$ (PICCININI, *C.* **1907** I, 411).

1-Allyl-6-oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril, 1-Allyl-6-oxo-2.2.4-trimethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_{12}H_{16}ON_2$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NC_5H_2(:O)(CH_3)_3\cdot CN$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* **28**, 347; *B.* **26** Ref., 451). — Prismen. F: 152—153,5°. Sublimiert oberhalb des Schmelzpunkts. Leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther.

1-α-Camphyl-6-oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril, 1-α-Camphyl-6-oxo-2.2.4-trimethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin

$C_{19}H_{28}ON_2$ = $\begin{matrix} HC\text{——}CH_2 \\ \| \\ CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ $>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NC_5H_2(:O)(CH_3)_3\cdot CN$. *B.* Analog der entsprechenden 1-Methyl-Verbindung (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* **28**, 837; *B.* **26** Ref., 943). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 203,5—204,5°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

1-Benzyl-6-oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril, 1-Benzyl-6-oxo-2.2.4-trimethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_{16}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NC_5H_2(:O)(CH_3)_3\cdot CN$. *B.* Analog der entsprechenden 1-Methyl-Verbindung (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* **28**, 345; *B.* **26**, Ref. 451). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168—169°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, löslich in Alkohol. — Gibt mit Brom in Chloroform ein Monosubstitutionsprodukt.

1.1'-Äthylen-bis-[6-oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril], 1.1'-Äthylen-bis-[6-oxo-2.2.4-trimethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin] $C_{20}H_{26}O_2N_4$ = $[—CH_2\cdot NC_5H_2(:O)(CH_3)_3\cdot CN]_2$. *B.* Analog der entsprechenden 1-Methyl-Verbindung (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* **28**, 839; *B.* **26** Ref. 943). — Nadeln aus Essigsäure). F: 349—350° (Zers.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Ist beständig gegen siedende konzentrierte Kalilauge.

5. Lactam der 2¹-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclobutan-[α-isobernsteinsäure]-(4) („Pinencarbonsäurepseudoxim") $C_{11}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} HC\begin{matrix} <C(CH_3)_2> \\ <CH_2> \end{matrix}CH \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ H_2C\cdot NH\text{——}OC\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$$

B. Das Amid (s. u.) entsteht beim Erhitzen von Oximino-pinan-carbonsäure-amid (Bd. X, S. 641) mit konz. Schwefelsäure auf 100°; man verseift es durch Kochen mit konz. Natronlauge (TILDEN, BURROWS, *Soc.* **87**, 347). — Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 220° (T., BU.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf ca. 120° 2¹-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclobutan-[α-isobernsteinsäure]-(4) (Bd. XIV, S. 551) (T., BU.; T., BLYTHER, *Soc.* **89**, 1564). — Ammoniumsalz. Prismen (T., BU.). — $AgC_{11}H_{16}O_3N$. Krystalle (T., BU.).

Methylester $C_{12}H_{19}O_3N$ = $NC_{10}H_{16}(:O)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der vorangehenden Verbindung und Methyljodid in Äther (TILDEN, BURROWS, *Soc.* **87**, 348). — F: 132°.

Amid $C_{11}H_{18}O_2N_2$ = $NC_{10}H_{16}(:O)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Krystalle mit 1 H_2O. F: 209° (TILDEN, BURROWS, *Soc.* **87**, 347). Unlöslich in kalter Alkalilauge.

6. Lactam der 3-Amino-p-menthan-dicarbonsäure-(3.8) $C_{12}H_{19}O_3N$ =

$$CH_3\cdot HC\begin{matrix} <CH_2\text{——}CH_2> \\ <CH_2\cdot C(CO_2H)< \end{matrix}CH\cdot C(CH_3)_2 \quad \begin{matrix} \\ NH\cdot CO \end{matrix}$$

B. Neben Menthon-carbonsäure-(8) bei längerem Kochen von Pulegon mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **89**, 1879). Entsteht beim Erhitzen von 8-Cyan-menthon-cyanhydrin (Bd. X, S. 463) mit Salzsäure auf 100° (CL., L.). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). F: 237—239°. Sehr schwer löslich in Wasser, Petroläther, Benzol und Chloroform, etwas leichter in Alkohol, Aceton und Essigester, leicht in Eisessig. — Ist beständig gegen siedende Salzsäure und Kalilauge. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 170—180° erhält man eine geringe Menge Menthon-carbonsäure-(8).

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_5O_3N$.

1. ***6-Oxo-1.6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), Pyridon-(6)-carbonsäure-(2)*** $C_6H_5O_3N = \begin{array}{l}HC:CH\cdot CH\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$ ist desmotrop mit 6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), S. 213.

2. ***4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), Pyridon-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_6H_5O_3N = \begin{array}{l}HC\cdot CO\cdot CH\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), S. 213.

1-Äthyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) $C_8H_9O_3N = \begin{array}{l}HC\text{—}CO\text{—}CH\\ HC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Aus Komansäure (Bd. XVIII, S. 405) und Äthylamin (Ost, *J. pr.* [2] **29**, 380). — Prismen mit $^1/_2$ H_2O. Leicht löslich in Wasser. — Zerfällt bei 160° in (nicht näher beschriebenes) 1-Äthyl-pyridon-(4) und Kohlendioxyd.

1-Oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) $C_6H_5O_4N = \begin{array}{l}HC\text{—}CO\text{—}CH\\ HC\cdot N(OH)\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von Komansäure mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in Wasser (Ost, *J. pr.* [2] **29**, 378; vgl. Peratoner, *R. A. L.* [5] **11** I, 331). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei etwa 200° (O.). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 4-Oxy-picolinsäure reduziert (O.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° in 1-Oxy-pyridon-(4) und Kohlendioxyd (O.).

1-Methyl-3.5.6-trichlor-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) $C_7H_4O_3NCl_3 = \begin{array}{l}ClC\text{—}CO\text{—}CCl\\ ClC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Natronlauge auf das 2-Methylimid des 3.5.5.6.6-Pentachlor-cyclohexantrions-(1.2.4) (Zincke, Fuchs, *A.* **267**, 42). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zerfällt beim Schmelzen (bei 220°) sowie beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Eisessig in 1-Methyl-2.3.5-trichlor-pyridon-(4) und Kohlendioxyd.

1-Phenyl-3.5.6-trichlor-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) $C_{12}H_6O_3NCl_3 = \begin{array}{l}ClC\text{—}CO\text{—}CCl\\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf 3.5.5.6.6-Pentachlor-cyclohexantrion-(1.2.4)-anil-(2) (Zincke, Fuchs, *A.* **267**, 26). — Nadeln. F: 245° (Zers.). Unlöslich in Benzin, schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol und Wasser. — Geht beim Schmelzen sowie beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in 1-Phenyl-2.3.5-trichlor-pyridon-(4) über. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbad 1-Phenyl-3.5-dichlor-4.6-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2) (S. 329). — $AgC_{12}H_5O_3NCl_3$. Nadeln. Färbt sich am Licht violett. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{12}H_5O_3NCl_3)_2$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, etwas schwerer in kaltem Wasser.

Methylester $C_{13}H_8O_3NCl_3 = \begin{array}{l}ClC\text{—}CO\text{—}CCl\\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot CH_3\end{array}$. Tafeln (aus Alkohol). F: 205° (Zers.) (Zincke, Fuchs, *A.* **267**, 28).

3. ***6-Oxo-1.6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), Pyridon-(6)-carbonsäure-(3)*** $C_6H_5O_3N = \begin{array}{l}HC:CH\cdot C\cdot CO_2H\\ OC\cdot NH\cdot CH\end{array}$ ist desmotrop mit 6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3) S. 215.

1-Methyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) $C_7H_7O_3N = \begin{array}{l}HC{=}CH\text{—}C\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH\end{array}$. Zur Konstitution vgl. v. Pechmann, *B.* **18**, 318. — *B.* Aus 6-Oxy-nicotinsäure durch Eindampfen mit 2 Mol Kalilauge und Erhitzen des Produkts mit Methyljodid und Methanol auf 100° bis 110° (v. P., Welsh, *B.* **17**, 2394) oder durch Kochen mit Methyljodid in alkal. Lösung (H. Meyer, *M.* **26**, 1318). Durch Eintragen von Cumalinsäuremethylester (Bd. XVIII, S. 406) in wäßr. Methylamin-Lösung und Kochen mit Natronlauge (v. P., W., *B.* **17**, 2395). — Nadeln mit 1 H_2O. F: 237—238° (v. P., W.), 238—239° (M.). Sehr schwer löslich in kaltem

Wasser, leicht in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Chloroform und Benzol (v. P., W.). — Spaltet beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser Methylamin ab (v. P., *B.* **18**, 318).

Methylester $C_8H_9O_3N$ = $\begin{array}{l}HC{=}CH{-}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CH\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Diazomethan auf 1-Methyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) (H. MEYER, *M.* **26**, 1319), auf 6-Oxy-nicotinsäure (M., *M.* **26**, 1320) oder 6-Oxy-nicotinsäure-methylester (M., *M.* **26**, 1321). — Nadeln (aus Wasser). F: 139°. Sehr schwer löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol.

1-Phenyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) $C_{12}H_9O_3N$ = $\begin{array}{l}HC{=}CH{-}C\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\end{array}$. Zur Konstitution vgl. v. PECHMANN, *B.* **18**, 318. — *B.* Beim Kochen von α-Anilinomethylen-glutaconsäure (Bd. XII, S. 535) mit Natronlauge (v. P., *A.* **273**, 180), ebenso aus α-Anilinomethylen-glutaconsäure-α-methylester (v. P., WELSH, *B.* **17**, 2393; v. P., *A.* **273**, 181) sowie in geringer Menge aus α-Anilinomethylen-glutaconsäure-dimethylester (v. P., *A.* **273**, 178). — Nadeln (aus Wasser). F: 275—280° (v. P., W.). Sublimierbar (v. P., W.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (v. P., W.). — Beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser wird Anilin abgespalten (v. P., *B.* **18**, 318).

Methylester $C_{13}H_{11}O_3N$ = $\begin{array}{l}HC{=}CH{-}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von α-Anilinomethylen-glutaconsäure-α-methylester mit Soda-Lösung oder Ammoniak (v. PECHMANN, *A.* **273**, 181 Anm.). — Prismen (aus Methanol). F: 103°.

Amid $C_{12}H_{10}O_2N_2$ = $\begin{array}{l}HC{=}CH{-}C\cdot CO\cdot NH_2\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\end{array}$. *B.* Aus α-Anilinomethylen-glutaconsäure-α-methylester durch längere Einw. von Ammoniak (v. PECHMANN, *A.* **273**, 181 Anm.). — Prismen (aus Methanol). F: 221—226°.

1-Phenyl-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester $C_{13}H_{10}O_3NBr$ = $\begin{array}{l}BrC{=}CH{-}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\end{array}$. Zur Konstitution vgl. v. PECHMANN, *B.* **18**, 318. — *B.* Aus 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester und Anilin in alkoh. Lösung (v. PECHMANN, *B.* **17**, 2399). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183,5°; destilliert unzersetzt; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalilaugen (v. P., *B.* **17**, 2399). Besitzt einen an faules Obst erinnernden Geruch.

1-Amino-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) $C_6H_5O_3N_2Br$ = $\begin{array}{l}BrC{=}CH{-}C\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(NH_2)\cdot CH\end{array}$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) mit kalter, konzentrierter methylalkoholischer Natronlauge (v. PECHMANN, MILLS, *B.* **37**, 3839). — Krystalle (aus Alkohol). F: 238°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser, sonst sehr schwer löslich. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Kochen. — Die wäßr. Lösung schmeckt süß.

1-Benzalamino-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) $C_{13}H_9O_3N_2Br$ = $\begin{array}{l}BrC{=}CH{-}C\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(N{:}CH\cdot C_6H_5)\cdot CH\end{array}$. *B.* Aus 1-Amino-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) und Benzaldehyd in 50%iger Essigsäure (v. PECHMANN, MILLS, *B.* **37**, 3840). — Krystalle (aus Alkohol). F: 243°. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol, sonst schwer löslich. Löslich in Soda-Lösung. — Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Benzaldehyd ab.

1-Ureido-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) $C_7H_6O_4N_3Br$ = $\begin{array}{l}BrC{=}CH{-}C\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH\end{array}$. *B.* Durch Erwärmen des Methylesters (S. 300) mit methylalkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (BÜLOW, FILCHNER, *B.* **41**, 3285). — Nadeln (aus Wasser). F: 252°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Wasser.

1-Amino-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester $C_7H_7O_3N_2Br$ = $\begin{array}{l}BrC{=}CH{-}C\cdot CO_2\cdot CH_3\\ OC\cdot N(NH_2)\cdot CH\end{array}$. *B.* Aus 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester durch Behandeln mit kalter Hydrazinhydrat-Lösung (v. PECHMANN, MILLS, *B.* **37**, 3837). — Krystalle (aus Benzol). F: 144—145,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Äther, Alkohol und Benzol, leichter löslich in Eisessig und Chloroform, leicht in heißem Wasser. — Reduziert

FEHLINGsche Lösung nach längerem Kochen. Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure 5-Brom-6-oxy-nicotinsäure-methylester. Reagiert mit 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester in heißem Alkohol unter Bildung von 5.5'-Dibrom-6.6'-dioxo-bis-[1.6-dihydro-pyridyl-(1)]-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester (s. u.).

1-Benzalamino-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester $C_{14}H_{11}O_3N_2Br$ = BrC═CH—C·CO_2·CH_3 / OC·N(N:CH·C_6H_5)·CH. *B.* Aus 1-Amino-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester und Benzaldehyd in siedender alkoholischer Lösung (v. PECHMANN, MILLS, *B.* 37, 3838). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Eisessig, mäßig in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

1-Ureido-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester $C_8H_8O_4N_3Br$ = BrC═CH—C·CO_2·CH_3 / OC·N(NH·CO·NH_2)·CH. *B.* Aus 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester durch Behandeln mit salzsaurem Semicarbazid in heißer methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung oder in kaltem Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, FILCHNER, *B.* 41, 3284). — Nadeln (aus Wasser). F: 223°. Fast unlöslich in Benzol und Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Äther, leicht in Alkohol und siedendem Wasser; leicht löslich in verd. Kalilauge.

1-[2.5-Dimethyl-3.4-dicarbäthoxy-pyrryl-(1)]-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester $C_{18}H_{21}O_7N_2Br$ = HC<C(CO_2·CH_3):CH / CBr——CO>N·N<C(CH_3):C·CO_2·C_2H_5 / C(CH_3):C·CO_2·C_2H_5. *B.* Beim Kochen einer absolut-alkoholischen Lösung von 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester und 1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester in Eisessig (BÜLOW, FILCHNER, *B.* 41, 3283). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin.

5.5'-Dibrom-6.6'-dioxo-bis-[1.6-dihydro-pyridyl-(1)]-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester $C_{14}H_{10}O_6N_2Br_2$ = [HC<C(CO_2·CH_3):CH / CBr——CO>N—]$_2$. *B.* Aus 1-Amino-5-brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester und 3-Brom-cumalin-carbonsäure-(5)-methylester in Alkohol auf dem Wasserbad (v. PECHMANN, MILLS, *B.* 37, 3840). — Säulen (aus Nitrobenzol). F: 344°. Läßt sich in kleinen Mengen sublimieren. Löslich in geschmolzenem Phenol und heißem Nitrobenzol, sonst sehr schwer löslich. — Zerfällt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig unter Bildung von 5-Brom-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester.

4. ***4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), Pyridon-(4)-carbonsäure-(3)*** $C_6H_5O_3N$ = HC·CO·C·CO_2H / HC·NH·CH ist desmotrop mit 4-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3), S. 214.

Pyridon-(4)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(1) $C_8H_7O_5N$ = HC——CO——C·CO_2H / HC·N(CH_2·CO_2H)·CH. Vgl. hierzu das Anhydrid des 1-Carboxymethyl-4-oxy-3-carboxy-pyridiniumhydroxyds, S. 214.

5. ***2-Oxo-1.2-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), Pyridon-(2)-carbonsäure-(3)*** $C_6H_5O_3N$ = HC·CH:C·CO_2H / HC·NH·CO ist desmotrop mit 2-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3), S. 214.

Pyridon-(2)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(1) $C_8H_7O_5N$ = HC——CH═C·CO_2H / HC·N(CH_2·CO_2H)·CO. Vgl. hierzu das Anhydrid des 1-Carboxymethyl-2-oxy-3-carboxy-pyridiniumhydroxyds, S. 214.

6. ***2-Oxo-1.2-dihydro-pyridin-carbonsäure-(4), Pyridon-(2)-carbonsäure-(4)*** $C_6H_5O_3N$ = HC·C(CO_2H):CH / HC—NH—CO.

6-Chlor-pyridon-(2)-carbonsäure-(4) $C_6H_4O_3NCl$ = HC·C(CO_2H):CH / ClC—NH—CO ist desmotrop mit 6-Chlor-2-oxy-pyridin-carbonsäure-(4), S. 216.

7. ***Oxo-α-pyrrylessigsäure, α-Pyrroylameisensäure, α-Pyrrylglyoxylsäure*** $C_6H_5O_3N = \begin{array}{c} HC\text{——}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Aus 2-Acetyl-pyrrol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **16**, 2350; *G.* **13**, 457). — Gelbliche Nadeln mit 1 H_2O (aus Benzol). F: 74—76° (Zers.) (C., D.). Die wasserfreie Säure ist intensiv gelb; sie fängt bei 111—113° an sich zu zersetzen (C., D.). In wasserfreiem Zustand schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (C., D.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: ANGELI, *G.* **22** II, 7. Löst sich in warmer Salzsäure mit intensiv carminroter Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Alkali gelbgrün (C., D.). — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung (C., D.). — $AgC_6H_4O_3N$. Nadeln (C., D.).

Methylester $C_7H_7O_3N = \begin{array}{c} HC\text{——}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der α-Pyrrylglyoxylsäure mit Methyljodid auf 100° (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **17**, 2949; *G.* **15**, 15). — Tafeln (aus Benzol). Monoklin prismatisch (LA VALLE, *B.* **17**, 2950; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 525). F: 70—72°. Kp: 285° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

N-Methyl-α-pyrrylglyoxylsäure $C_7H_7O_3N = \begin{array}{c} HC\text{——}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Durch Oxydation von 1-Methyl-2-acetyl-pyrrol mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (DE VARDA, *B.* **21**, 2872; *G.* **18**, 451). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 141—142,5° (Zers.) (DE V.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol (DE V.). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: ANGELI, *G.* **22** II, 7. — Spaltet beim Erhitzen Kohlendioxyd ab unter Bildung von 1-Methyl-pyrrol und anderen Produkten (DE V.). Liefert bei Behandlung mit Brom in Eisessig [1-Methyl-3.4-dibrom-pyrryl-(2)]-glyoxylsäure (DE V.). — $AgC_7H_6O_3N$. Niederschlag (DE V.).

[1-Methyl-3.4-dibrom-pyrryl-(2)]-glyoxylsäure $C_7H_5O_3NBr_2 = \begin{array}{c} BrC\text{——}CBr \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Aus N-Methyl-α-pyrrylglyoxylsäure und Brom in Eisessig (DE VARDA, *B.* **21**, 2873; *G.* **18**, 455). — Schwefelgelbe Prismen (aus Benzol). F: 160° (Zers.) (DE V., *B.* **21**, 2874; *G.* **18**, 455). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol (DE V., *G.* **18**, 455). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: ANGELI, *G.* **22** II, 8. — Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad Dibrommaleinsäure-methylimid (DE V., *B.* **21**, 2874; *G.* **18**, 547).

2. **5¹-Oxo-5-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(2), 5-Acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)** $C_7H_7O_3N = \begin{array}{c} HC\text{——}CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Aus dem Methylester (s. u.) durch Kochen mit Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **17**, 1157; *G.* **14**, 171). — Blättchen (aus Toluol). F: 186°; sublimierbar; löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in siedendem Toluol, unlöslich in Petroläther (C., S., *B.* **17**, 1157; *G.* **14**, 171). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: ANGELI, *G.* **22** II, 9. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3{,}05\times10^{-4}$ (ANG.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung [5-Carboxy-pyrryl-(2)]-glyoxylsäure (C., S., *B.* **19**, 1961; *G.* **16**, 379). Wird das Kaliumsalz mit Kaliumcarbonat auf 280—300° erhitzt, so entsteht 2-Acetyl-pyrrol (C., S., *B.* **19**, 1963; *G.* **16**, 382). Beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid entsteht „Diacetylpyrokoll" (Syst. No. 3632) (ANDERLINI, *G.* **19**, 354). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung einen gelbbraunen Niederschlag (C., S., *B.* **17**, 1157; *G.* **14**, 171). — $AgC_7H_6O_3N$. Pulver. Schwer löslich in Wasser (C., S., *B.* **17**, 1157; *G.* **14**, 171). — $Ca(C_7H_6O_3N)_2 + 7H_2O$. Prismen (aus Wasser) (C., S., *B.* **17**, 1157; *G.* **14**, 171). Triklin (LA VALLE, *B.* **17**, 1158; *G.* **14**, 172).

Methylester $C_8H_9O_3N = \begin{array}{c} HC\text{——}CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrrol-α-carbonsäure-methylester mit Acetanhydrid im Rohr auf 250—260° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **17**, 1156; *G.* **14**, 169). — Nadeln (aus Wasser). F: 113°; löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (C., S., *B.* **17**, 1156; *G.* **14**, 170). — Beim Einleiten von Bromdampf in die warme wäßrige Lösung erhält man 3.4-Dibrom-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester (C., S., *B.* **20**, 2603; *G.* **17**, 272). — $AgC_8H_8O_3N$. Niederschlag (C., S., *B.* **17**, 1156; *G.* **14**, 170).

3.4-Dibrom-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester $C_8H_7O_3NBr_2 = \begin{array}{c} BrC\text{——}CBr \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine warme wäßrige Lösung von 5-Acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylester (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **20**, 2603; *G.* **17**, 272). — Einw. von Salpetersäure: C., S.

3. Oxo-carbonsäuren $C_8H_9O_3N$.

1. ***6-Oxo-2.4-dimethyl-1.6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), α'-Oxo-N.α'-dihydro-α.γ-lutidin-β-carbonsäure, 2.4-Dimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)*** $C_8H_9O_3N = \begin{array}{l} HC:C(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H \\ OC—NH—C\cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), S. 219.

Nitril, 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyridon-(6) $C_8H_8ON_2 = NC_5H_2(:O)(CH_3)_2\cdot CN$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-3-nitril, S. 219. Vgl. auch Verbindung $C_8H_8ON_2$, S. 219.

Imid des 2.4-Dimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-nitrils $C_8H_9N_3 = \begin{array}{l} HC:C(CH_3)\cdot C\cdot CN \\ HN:C—NH—C\cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 6-Amino-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, S. 544.

1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-nitril, 1.2.4-Trimethyl-3-cyan-pyridon-(6) $C_9H_{10}ON_2 = \begin{array}{l} HC:C(CH_3)\cdot C\cdot CN \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 6-Methoxy-2.4-dimethyl-3-cyan-pyridin durch Erhitzen auf 300° (v. MEYER, *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 518). Durch Erwärmen von 6-Oxy-2.4-dimethyl-3-cyan-pyridin mit Methyljodid in alkalisch-methylalkoholischer Lösung (v. M.). — Nadeln. F: 125°.

2. ***4-Oxo-2.6-dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), γ-Oxo-N.γ-dihydro-α.α'-lutidin-β-carbonsäure, 2.6-Dimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3)*** $C_8H_9O_3N = \begin{array}{l} HC\cdot CO\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), S. 221.

Anil der 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{16}O_2N_2 = \begin{array}{l} HC\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C—N(CH_3)—C\cdot CH_3 \end{array}$. — Halogenwasserstoffsaure Salze $C_{15}H_{16}O_2N_2 + HHlg$ bezw. Halogenmethylate der 4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) $(Hlg)(CH_3)NC_5H(CH_3)_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, R. A. KONOWALOWA, A. A. KONOWALOWA, *B.* **54** [1921], 814. — *B.* Das Hydrojodid erhält man aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester durch Erwärmen mit Dimethylsulfat, Umsetzen mit Anilin, Kochen des entstandenen, bei 233° schmelzenden Produkts mit Salzsäure und Versetzen der kalten Lösung mit Kaliumjodid (MICHAELIS, *A.* **366**, 355). — $C_{15}H_{16}O_2N_2 + HI$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 200° (M.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (M.). — $2C_{15}H_{16}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 230° (M.).

Hydrazon des 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylesters $C_{11}H_{17}O_2N_3 = \begin{array}{l} HC\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C—N(CH_3)—C\cdot CH_3 \end{array}$. — Jodwasserstoffsaures Salz bezw. 4-Hydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-jodmethylat $C_{11}H_{18}O_2N_3I$, Formel I. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-jodmethylat beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung (MICHAELIS, *A.* **366**, 378). Gelbe Nadeln (aus jodwasserstoffsäurehaltigem Wasser). F: 247°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Gibt bei Behandlung mit Natronlauge die Verbindung der Formel II.

I. (Ring: $NH\cdot NH_2$; $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $CH_3\cdot$; $\cdot CH_3$; N; I; CH_3)

II. (N——NH; HC; C; C—CO; $CH_3\cdot C$; N; $C\cdot CH_3$; CH_3)

Phenylhydrazon des 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylesters $C_{17}H_{21}O_2N_3 = \begin{array}{l} HC\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C——N(CH_3)——C\cdot CH_3 \end{array}$. — Jodwasserstoffsaures Salz bezw. 4-[β-Phenyl-hydrazino]-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-jodmethylat $C_{17}H_{22}O_2N_3I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-jodmethylat mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **366**, 380). Gelbrote Prismen (aus jodwasserstoffsäurehaltigem Wasser). F: 203°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge ein Pyrazolonderivat.

(Ring: $NH\cdot NH\cdot C_6H_5$; $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $CH_3\cdot$; $\cdot CH_3$; N; I; CH_3)

1 - Phenyl - 2.6 - dimethyl - pyridon - (4) - carbonsäure - (3) $C_{14}H_{13}O_3N$ = $\begin{array}{l} HC\text{—}CO\text{—}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) (S. 347) auf 227° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **20**, 161). Aus β-Anilino-crotonsäure-äthylester (Bd. XII, S. 518) durch Erhitzen mit Methyljodid auf 130—140° (C., ECKHARDT, *B.* **22**, 84) oder mit Natriumäthylat auf 80—90° (KNORR, *B.* **20**, 1398). In geringer Menge beim Erhitzen von β-Anilino-crotonsäure-äthylester auf 240° und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit Kalilauge (C., LIMPACH, *B.* **20**, 947). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 257° (C., G.; C., L.; C., E.), 254—259° (KN.), rasch erhitzt, bei 266° (C., L.), 265—267° (C., E.), 260—261° (KN.) unter Zersetzung. — Liefert beim Erhitzen auf 270° 1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4) (C., G.; C., L.; C., E.). — $Ba(C_{14}H_{12}O_3N)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich (C., E.).

1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester (?) $C_{15}H_{15}O_3N$ = $\begin{array}{l} HC\text{—}CO\text{—}C\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ (?). *B.* Bei gelindem Erwärmen von Dehydracetsäuremethyläther (Bd. XVII, S. 563) mit Anilin in Methanol (PERKIN, *B.* **18**, 683; *Soc.* **51**, 498). — Nadeln. F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Soda-Lösung.

1 - [2.3.4.6 - Tetramethyl - phenyl] - 2.6 - dimethyl - pyridon - (4) - carbonsäure - (3) $C_{18}H_{21}O_3N$ = $\begin{array}{l} HC\text{——}CO\text{——}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot N[C_6H(CH_3)_4]\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von β-Isoduridino-crotonsäure-äthylester (Bd. XII, S. 1176) auf 280—285° und Verseifen des neben anderen Produkten entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 1656). — Krystallinisch. F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1.2.6 - Trimethyl - thiopyridon - (4) - carbonsäure - (3) $C_9H_{11}O_2NS$ = $\begin{array}{l} HC\text{—}CS\text{—}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, *A.* **366**, 346). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 241°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in Alkalilauge. — Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung erhält man das Anhydrid des 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(4)-hydroxymethylats. — $NH_4C_9H_{10}O_2NS$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{15}O_2NS$ = $\begin{array}{l} HC\text{—}CS\text{—}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester durch Erhitzen mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumhydrosulfid in wäßr. Lösung (MICHAELIS, *A.* **366**, 343). — Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 175°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — $C_{11}H_{15}O_2NS + HCl$. Hygroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 170°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{15}O_2NS + HI$. Nadeln. F: 140°. Färbt sich an der Luft gelb unter Abgabe von Jodwasserstoff. — $2C_{11}H_{15}O_2NS + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 215°.

3. ***6-Oxo-2.4-dimethyl-1.6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(5), α'-Oxo-N.α'-dihydro-α.γ-lutidin-β'-carbonsäure, 2.4-Dimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)*** $C_8H_9O_3N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot C:C(CH_3)\cdot CH \\ OC\text{—}NH\text{—}C\cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5), S. 221.

1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)-nitril, 1.2.4 - Trimethyl - 5 - cyan-pyridon-(6) $C_9H_{10}ON_2$ = $\begin{array}{l} NC\cdot C:C(CH_3)\cdot CH \\ OC\text{—}N(CH_3)\text{—}C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Cyanessigester, Acetylaceton und Methylamin (GUARESCHI, *C.* **1899** I, 289). Durch Erhitzen von Acetylacetonamin (Bd. I, S. 785) mit (nicht näher beschriebenem) Cyanacetmethylamid (MOIR, *Soc.* **81**, 113). Beim Erhitzen von 6-Oxo-1.2.2.4-tetramethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin auf 320—330° (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 440). — Prismen (aus Alkohol). F: 203—204° (GU.; GU., GR.). — Pharmakologisches Verhalten: DERIU, *C.* **1901** I, 582.

1-Äthyl-2.4-dimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)-nitril, 1-Äthyl-2.4-dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) $C_{10}H_{12}ON_2$ = $\begin{array}{l} NC\cdot C:C(CH_3)\cdot CH \\ OC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Cyanessigester, Acetylaceton und Äthylamin (GUARESCHI, *C.* **1899** I, 289). — Prismen. F: 174—175°. — Pharmakologisches Verhalten: DERIU, *C.* **1901** I, 582.

1-Allyl-2.4-dimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)-nitril, 1-Allyl-2.4-dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) $C_{11}H_{12}ON_2 = \begin{array}{l} NC\cdot C{=\!=}C(CH_3){-}CH \\ OC\cdot N(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Cyanessigester, Acetylaceton und Allylamin (GUARESCHI, *C.* **1899** I, 289). — Nadeln (aus Wasser). F: 114°.

4. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{11}O_3N$.

1. *6-Oxo-2.3.4-trimethyl-1.6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(5), 2.3.4-Trimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)* $C_9H_{11}O_3N = \begin{array}{l} HO_2C\cdot C{:}C(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \\ OC{-}NH{-}C\cdot CH_3 \end{array}$.

1.2.3.4-Tetramethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)-nitril, 1.2.3.4-Tetramethyl-5-cyan-pyridon-(6) $C_{10}H_{12}ON_2 = \begin{array}{l} NC\cdot C{:}C(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Methyl-acetylaceton, Cyanessigester und Methylamin (GUARESCHI, *C.* **1899** I, 289). — Nadeln (aus Wasser). F: 180°. Besitzt einen sehr bitteren Geschmack (SABBATANI, *C.* **1899** II, 528). — Pharmakologische Wirkung: S.; DERIU, *C.* **1901** I, 582.

2. *5¹-Oxo-2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3), 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(3)* $C_9H_{11}O_3N = \begin{array}{l} CH_3\cdot C{-}C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Kochen mit Kalilauge (MAGNANINI, *B.* **21**, 2866; *G.* **18**, 446). — Krystalle (aus Alkohol). F: 252—254° (Zers.) (ZANETTI, LEVI, *G.* **24** I, 553). Im Vakuum sublimierbar (M.). Fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Chloroform, Äther und Petroläther, leicht in heißer Essigsäure (M.). — Spaltet beim Erhitzen unter Atmosphärendruck Kohlendioxyd ab unter Bildung von 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol (M.; Z., L.). 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol entsteht auch beim Kochen mit Acetanhydrid (Z., L.). — Gibt mit Isatin und konz. Schwefelsäure in der Wärme eine grüne Färbung (M.).

Äthylester $C_{11}H_{15}O_3N = \begin{array}{l} CH_3\cdot C{-}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot CO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Man behandelt Acetylaceton mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung, gibt Acetessigester zu und reduziert mit Zinkstaub bei 0° (ZANETTI, LEVI, *G.* **24** I, 552). Beim Erhitzen von 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-äthylester-(4) mit Acetanhydrid im Rohr auf 200—205° (MAGNANINI, *B.* **21**, 2865; *G.* **18**, 445). — Nadeln (aus Wasser). F: 142—143° (M.; Z., L.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther.

3. *4¹-Oxo-3.5-dimethyl-4-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(2), 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)* $C_9H_{11}O_3N = \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot C{-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Kochen mit Kalilauge (ZANETTI, LEVI, *G.* **24** I, 548). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 208—210° (Zers.). Sublimiert bei langsamem Erhitzen teilweise unzersetzt. — Spaltet beim Erhitzen Kohlendioxyd ab unter Bildung von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Tetramethyldiacetylpyrokoll (Syst. No. 3632).

Äthylester $C_{11}H_{15}O_3N = \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot C{-}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Auf Acetessigester in essigsaurer Lösung läßt man bei 0° allmählich Natriumnitrit einwirken, gibt eine essigsaure Lösung von Acetylaceton und dann Zinkstaub zu und erwärmt (ZANETTI, LEVI, *G.* **24** I, 547). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol, schwer in kaltem verd. Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

5. Cantharidinimid $C_{10}H_{13}O_2N$.

Dieser früher als **Lactam der 6-Amino-bicyclo-[1.1.3]-heptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(6)**, Formel I, formulierten Verbindung ist nach dem

I. $\begin{array}{l} H_2C{-}C{-}CO \\ H_2C\quad CH_2\quad C{>}NH \\ H_2C{-}CH\quad CH_2\cdot CO_2H \end{array}$ II. $\begin{array}{l} H_2C{-}CH\cdot C(CH_3)\cdot CO \\ \quad\ \ O \qquad\qquad\qquad {>}NH \\ H_2C{-}CH\cdot C(CH_3)\cdot CO \end{array}$

Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] durch GADAMER (*Ar.* **260**, 200, 203) die Formel II erteilt worden; s. Syst. No. 4298.

6. 5^1-Oxo-2.4.6-trimethyl-5-äthyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), 2.4.6-Trimethyl-5-acetyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Acetyl-1.4-dihydro-kollidin-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{15}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot \overset{\parallel}{C}$—NH—$\overset{\parallel}{C}\cdot CH_3$.

Äthylester $C_{13}H_{19}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot \overset{\parallel}{C}$—NH—$\overset{\parallel}{C}\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylacetonamin und α-Äthyliden-acetessigsäure-äthylester (Beyer, *B.* 24, 1669). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 120° (B.). — Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge oder Kalilauge 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 59), beim Kochen mit 40%iger Natronlauge 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Knoevenagel, Ruschhaupt, *B.* 31, 1032).

7. Lactam der [3-Amino-p-menthen-(3)-yl-(8)]-malonsäure $C_{13}H_{19}O_3N$ = $CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2 —— C}>C\cdot C(CH_3)_2$ / $<_{NH——CO}>CH\cdot CO_2H$.

Nitril, Lactam der [3-Amino-p-menthen-(3)-yl-(8)]-cyanessigsäure $C_{13}H_{18}ON_2$ = $NC_5H_6(:O)(CH_3)_3\cdot CN$. *B.* Aus dem Lacton der Pulegon-cyanessigsäure (Bd. XVIII, S. 416) durch Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak (Vorländer, Köthner, *A.* 345, 183). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (durch Sublimation). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_7O_3N$.

1. *β-Oxo-β-[α-pyridyl]-propionsäure, [Pyridin-α-carboyl]-essigsäure,* α-Pyridoylessigsäure $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. [Formel: Pyridinring (N) ·CO·CH₂·CO₂H]

Äthylester $C_{10}H_{11}O_3N$ = $NC_5H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat auf ein Gemisch von Pyridin-carbonsäure-(2)-äthylester und Essigester (Pinner, *B.* 34, 4237). — Öl. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 2-Acetyl-pyridin. Bei der Einw. von Jod auf das Kaliumsalz in alkoholisch-ätherischer Lösung entsteht α.α'-Di-[α-pyridoyl]-bernsteinsäure-diäthylester. Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung α-[α-Pyridoyl]-propionsäure-äthylester. Bei der Einw. von Phenylhydrazin in Äther. Lösung entsteht das Phenylhydrazon (s. u.), in essigsaurer Lösung 1-Phenyl-3-[α-pyridyl]-pyrazolon-(5). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine kirschrote Färbung. — $NaC_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (Zers.). — $KC_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol); Krystalle mit $3H_2O$ (aus Wasser). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton.

β-Imino-*β*-[α-pyridyl]-propionsäure-äthylester bezw. *β*-Amino-*β*-[α-pyridyl]-acrylsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $NC_5H_4\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $NC_5H_4\cdot C(NH_2)$: $CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf α-Pyridoylessigsäure-äthylester (Pinner, *B.* 34, 4240). — Gelbliche Nadeln (aus wäßrig-alkoholischem Ammoniak). F: 63°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Säuren unter Bildung von α-Pyridoylessigsäure-äthylester zersetzt.

β-Phenylhydrazono-*β*-[α-pyridyl]-propionsäure-äthylester, α-Pyridoylessigsäureäthylester-phenylhydrazon $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = $NC_5H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Pyridoylessigsäure-äthylester und Phenylhydrazin in äther. Lösung (Pinner, *B.* 34, 4238). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 122°. — Pikrat $C_{16}H_{17}O_2N_3+C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197°.

2. *β-Oxo-β-[β-pyridyl]-propionsäure, [Pyridin-β-carboyl]-essigsäure,* β-Pyridoylessigsäure $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. [Formel: Pyridinring (N) mit ·CO·CH₂·CO₂H in β-Stellung]

Äthylester $C_{10}H_{11}O_3N$ = $NC_5H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat auf ein Gemisch von Pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester und Essigester (Pinner, *B.* 34, 4247). — Das Kaliumsalz gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. — $KC_{10}H_{10}O_3N$. Nadeln (aus Aceton). Leicht löslich

in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton. — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Grüner Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich.

3. *β-Oxo-β-[γ-pyridyl]-propionsäure, [Pyridin-γ-carboyl]-essigsäure*, γ-Pyridoylessigsäure $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

CO·CH₂·CO₂H (Pyridinring, N)

Äthylester $C_{10}H_{11}O_3N = NC_5H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat auf ein Gemisch von Pyridin-carbonsäure-(4)-äthylester und Essigester (PINNER, *B.* **34**, 4249). — Prismen. F: 54°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelrote, auf Zusatz von Natriumacetat eine gelbe Färbung. — $NaC_{10}H_{10}O_3N$. Strohgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_{10}H_{10}O_3N$. Gelbe Nadeln (aus Aceton). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Blaugrüner Niederschlag. F: 183—184°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen. F: 156°.

β-Phenylhydrazono-β-[γ-pyridyl]-propionsäure-äthylester, γ-Pyridoylessigsäureäthylester-phenylhydrazon $C_{16}H_{17}O_2N_3 = NC_5H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Pyridoylessigsäure-äthylester und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (PINNER, *B.* **34**, 4249). — Nadeln. — Geht beim Erhitzen mit etwas Essigsäure in 1-Phenyl-3-[γ-pyridyl]-pyrazolon-(5) über.

4. *3¹-Oxo-3-äthyl-pyridin-carbonsäure-(2), 3-Acetyl-picolinsäure* $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

(Pyridinring) ·CO·CH₃, ·CO₂H, N

3-Dichloracetyl-picolinsäure $C_8H_5O_3NCl_2 = NC_5H_3(CO \cdot CHCl_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Chlorieren von 2.3-[Chlor-malonyl]-pyridin (Bd. XXI, S. 431) in Soda-Lösung (ZINCKE, WINZHEIMER, *A.* **290**, 349). Durch Einw. von überschüssiger Soda-Lösung auf 2.3-[Dichlor-malonyl]-pyridin (Z., W.). — Prismen (aus Eisessig). F: 151° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol, kaum löslich in Äther und Benzin. Löst sich in wäßriger und alkoholischer Alkalilauge. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 170—180° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff. Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 150° ein Produkt (wahrscheinlich 3-Äthyl-picolinsäure), das bei der Destillation mit Kalk und folgenden Oxydation Nicotinsäure liefert. Gibt beim Behandeln mit Chlor in Soda-Lösung 3-Trichloracetyl-picolinsäure. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 165° das Lacton der 3-Oxymethyl-picolinsäure. Geht beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in das Lacton der 3-[β.β-Dichlor-α-oxy-vinyl]-picolinsäure über. Beim Erhitzen mit Kalk entsteht Pyridin.

x-Chlor-3-dichloracetyl-picolinsäure $C_8H_4O_3NCl_3 = NC_5H_2Cl(CO \cdot CHCl_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus x-Chlor-2.3-[dichlor-malonyl]-pyridin (Bd. XXI, S. 431) durch Behandeln mit Soda-Lösung (ZINCKE, WINZHEIMER, *A.* **290**, 358). — Nadeln (aus Benzol). F: 148°.

3-Trichloracetyl-picolinsäure $C_8H_4O_3NCl_3 = NC_5H_3(CO \cdot CCl_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 3-Dichloracetyl-picolinsäure in Soda-Lösung (ZINCKE, WINZHEIMER, *A.* **290**, 352). Aus 7-Chlor-6-oxy-chinolinchinon-(5.8) oder 7.7-Dichlor-5.6.8-trioxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin durch Einw. von überschüssiger Chlorkalk-Lösung in der Kälte (Z., W.). — Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 174° (Zers.). — Wird durch Natronlauge in Chloroform und Chinolinsäure gespalten.

5. *2¹-Oxo-2-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Acetyl-nicotinsäure* $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Lacton der β-[3-Carboxy-pyridyl-(2)]-glycerinsäure (Syst. No. 4331) durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° (ROSENHEIM, TAFEL, *B.* **26**, 1510). — Nadeln (aus Wasser). F: 127° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol, Essigester und Aceton, schwerer in Äther, schwer in Chloroform, Ligroin und Benzol. — Wird durch konz. Salpetersäure zu Chinolinsäure oxydiert. Liefert beim Erwärmen mit Hydroxylamin und verd. Salzsäure das Anhydrid des Oxims $NC_5H_3\langle{}^{CO-O}_{C(CH_3):N}$ (Syst. No. 4548). Gibt mit salzsaurem Phenylhydrazin in heißer wäßriger Lösung das Anhydrid des Phenylhydrazons $NC_5H_3\langle{}^{CO-N \cdot C_6H_5}_{C(CH_3):N}$ (Syst. No. 3876). — Kaliumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

(Pyridinring) ·CO₂H, ·CO·CH₃, N

Äthylester $C_{10}H_{11}O_3N = NC_5H_3(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 2-Acetyl-nicotinsäure (ROSENHEIM, TAFEL, *B.* **26**, 1511). — Öl. — $C_{10}H_{11}O_3N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 133—134° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzol.

2. Oxo-carbonsäuren $C_9H_9O_3N$.

1. *β-Oxo-β-[α-pyridyl]-isobuttersäure, α-[Pyridin-α-carboyl]-propionsäure*, α-[α-Pyridoyl]-propionsäure $C_9H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Pyridinring (N)·CO·CH(CH₃)·CO₂H]

Äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = NC_5H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des α-Pyridoylessigsäure-äthylesters und Methyljodid in warmer methylalkoholischer Lösung (PINNER, *B.* **34**, 4242). Aus Pyridin-carbonsäure-(2)-äthylester und Propionsäureäthylester bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat (P.). — Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure Äthyl-α-pyridyl-keton. — $2C_{11}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. F: 175°.

2. *β-Oxo-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-propionsäure, [6-Methyl-pyridin-carboyl-(2)]-essigsäure*, [6-Methyl-pyridoyl-(2)]-essigsäure $C_9H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO₂C·CH₂·CO·Pyridinring (N)·CH₃]

Äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = NC_5H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2)-äthylester und Essigester in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat (PINNER, *B.* **34**, 4253). — Öl. Nicht destillierbar. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure 2-Methyl-6-acetyl-pyridin. — $NaC_{11}H_{12}O_3N$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — $KC_{11}H_{12}O_3N$. Nadeln (aus Alkohol + Aceton).

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_5O_3N$.

1. *β-Lactam der 4-Amino-isophthalsäure* $C_8H_5O_3N$, Formel I.

[Formel I: HO₂C·C₆H₃<CO, NH (Vierring); Formel II: HO₂C·C₆H₃<CO, N·CO·CH₃]

β-Lactam der 4-Acetamino-isophthalsäure $C_{10}H_7O_4N$, Formel II. Diese Konstitution wurde früher dem β-Lactam der N-Acetyl-anthranilsäure-carbonsäure-(5) (Syst. No. 4330) zugeschrieben.

2. *β-Lactam der Aminoterephthalsäure* $C_8H_5O_3N$, Formel III.

[Formel III: HO₂C·C₆H₃<CO, NH; Formel IV: HO₂C·C₆H₃<CO, N·CO·CH₃]

β-Lactam der Acetaminoterephthalsäure $C_{10}H_7O_4N$, Formel IV. Diese Konstitution wurde früher dem β-Lactam der N-Acetyl-anthranilsäure-carbonsäure-(4) (Syst. No. 4330) zugeschrieben.

2. Oxo-carbonsäuren $C_9H_7O_3N$.

1. *3-Oxo-indolin-carbonsäure-(2) (Indoxyl-carbonsäure-(2), Indoxylsäure)* $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-indol-carbonsäure-(2), S. 226.

[Formel: C₆H₄<CO, NH>CH·CO₂H]

2. *2-Oxo-indolin-carbonsäure-(3), Oxindol-carbonsäure-(3)* $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: C₆H₄<CH·CO₂H, NH>CO]

1-Methyl-2-imino-indolin-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<{CH(CO_2H) \atop N(CH_3)}>C{:}NH$ ist desmotrop mit 1-Methyl-2-amino-indol-carbonsäure-(3), Syst. No. 3436.

3. *2-Oxo-indolin-carbonsäure-(6), Oxindol-carbonsäure-(6)* $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-4-carboxy-phenylessigsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak oder besser mit Schwefelammonium (FILETI, CAIROLA, *G.* **22** II, 392; *J. pr.* [2] **46**, 564). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 313°. Schwer löslich oder unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Das Bariumsalz liefert beim Destillieren über Zinkstaub Indol. — $NH_4C_9H_6O_3N + 2H_2O$. Braungelbe Prismen. — $Ba(C_9H_6O_3N)_2 + 3{,}5H_2O$. Gelbbraune Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

[Formel: HO₂C·C₆H₃<CH₂, NH>CO]

3. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_9O_3N$.

1. *2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3), 3.4-Dihydro-carbostyril-carbonsäure-(3), Hydrocarbostyril-carbonsäure-(3)* $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-benzylmalonsäure-diäthylester in alkoh. Salzsäure mit Zinkstaub unter Kühlung und Verseifen

[Formel: C₆H₄<CH₂·CH·CO₂H, NH·CO>]

des entstandenen Äthylesters (s. u.) mit heißer Natronlauge (Reissert, *B.* **29**, 665). Die freie Säure entsteht auch durch Reduktion von 2-Nitro-benzylmalonsäure in saurer Lösung, neben Hydrocarbostyril (R.). — Prismen. Schmilzt bei ca. 146° unter Bildung von Hydrocarbostyril. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Wasser, sehr schwer in Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Fällungsreaktionen: R.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}{NH \cdot CO}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 137—138° (R., *B.* **29**, 665). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, heißem Methanol und Alkohol, schwer in Ligroin und Wasser; löslich in warmen konzentrierten Mineralsäuren.

2. ***2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-cinchoninsäure, 3.4-Dihydro-carbostyril-carbonsäure-(4), Hydrocarbostyril-carbonsäure-(4)*** $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-phenylbernsteinsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (Fichter, Walter, *B.* **42**, 4313). — Nadeln (aus Wasser). F: 223°.

$C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H) \cdot CH_2}{NH \cdot CO}$

3. ***2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(7), 3.4-Dihydro-carbostyril-carbonsäure-(7), Hydrocarbostyril-carbonsäure-(7)*** $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-hydrozimtsäure-carbonsäure-(4) mit Ferrosulfat und Ammoniak (Widman, *B.* **22**, 2273). — Gelbe Blätter. Schmilzt oberhalb 280°. Äußerst schwer löslich in siedendem Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich in Benzol.

$HO_2C \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{NH \cdot CO}$

Methylester $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{NH \cdot CO}$. *B.* Aus Hydrocarbostyril-carbonsäure-(7) beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (W., *B.* **22**, 2274). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 191—192°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

4. ***[3-Oxo-isoindolinyl-(1)]-essigsäure, Phthalimidin-essigsäure-(3)*** $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(CH_2 \cdot CO_2H)}> NH$

2-Methyl-phthalimidin-essigsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(CH_2 \cdot CO_2H)}> N \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Benzoylessigsäure-o-[carbonsäuremethylamid] (Ergw. Bd. X, S. 419) mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge (Gabriel, Giebe, *B.* **29**, 2524). Durch Reduktion von 2-Methyl-3-carboxymethylen-phthalimidin (S. 312) mit Natriumamalgam (G., G.). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 174—175°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol. — Liefert beim Destillieren 2.3-Dimethyl-phthalimidin (Bd. XXI, S. 291).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{11}O_3N$.

1. ***5-Oxo-3-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2), 3-Phenyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{11}O_3N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C —— CH \cdot C_6H_5}{OC \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H}$.

1.3-Diphenyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{15}O_3N = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C —— CH \cdot C_6H_5}{OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H}$. *B.* Durch Erhitzen von 1.3-Diphenyl-pyrrolidon-(5)-dicarbonsäure-(2.2) auf 180° (Conrad, Reinbach, *B.* **35**, 520). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. — $AgC_{17}H_{14}O_3N$. Nadeln (aus Wasser).

2. ***[2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-essigsäure, 3.4-Dihydro-carbostyril-essigsäure-(4), Hydrocarbostyril-essigsäure-(4)*** $C_{11}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von β-[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure unter Kühlung und Kochen des Reduktionsprodukts mit konz. Salzsäure (Schroeter, Meerwein, *B.* **35**, 2076). — Intensiv bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). F: 183°.

$C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2}{NH \cdot CO}$

Methylester $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2}{NH —— CO}$. F: 111° (Sch., M., *B.* **35**, 2076).

7-Nitro-hydrocarbostyril-essigsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von *β*-[2.4-Dinitro-phenyl]-glutarsäure mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure und Kochen des Reduktionsprodukts mit konz. Salzsäure (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* 35, 2077). — Gelbe, intensiv bitter schmeckende Krystalle. F: 185,5°.

$CH_2\cdot CO_2H$; $O_2N\cdot C_6H_3$ mit CH, CH_2, NH, CO im Ring

Methylester $C_{12}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_3{<}{CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2 \atop NH\text{———}CO}$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 125° (SCH., M., *B.* 35, 2077). Sehr leicht löslich in Alkalilaugen. — Das Silbersalz ist rotgelb.

5. 2-Oxo-3-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3), 3-Äthyl-3.4-dihydro-carbostyril-carbonsäure-(3), 3-Äthyl-hydrocarbostyril-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

CH_2; $C(C_2H_5)\cdot CO_2H$; NH; CO

Äthylester $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_4{<}{CH_2\cdot C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop NH\cdot CO}$. *B.* Entsteht in schlechter Ausbeute beim Behandeln von Äthyl-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester mit Zink und Eisessig (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 440). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$.

1. 3-Oxo-indolenin-carbonsäure-(2) $C_9H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel.

CO; $N{=}C\cdot CO_2H$

3-Oxo-indolenin-carbonsäure-(2)-oxyd-(1), Isatogensäure $C_9H_5O_4N = C_6H_4{<}{CO \atop N(:O)}{>}C\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4{<}{CO \atop N(:O)}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. SCHOLL, *B.* 34, 869 Anm.; PFEIFFER, *B.* 45 [1912], 1821; *A.* 411 [1916], 87. — *B.* Beim Schütteln von 2-Nitro-phenylpropiolsäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (BAEYER, *B.* 14, 1741; BASF, D. R. P. 17656; *Frdl.* 1, 135). — Gelbe Nadeln. F: 115° (B., *B.* 14, 1741; BASF). — Liefert bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung oder mit Zink und Salzsäure Indoxylsäureäthylester (S. 228) (B., *B.* 15, 55, 780; BASF). Beim Kochen mit Ammonium- oder Kaliumdisulfit-Lösung entsteht eine Disulfit-Verbindung, die durch Reduktionsmittel in Indoxylsäureäthylester übergeführt wird (B., *B.* 15, 55). Isatogensäureäthylester gibt beim Erwärmen mit Ferrochlorid- oder Ferrosulfat-Lösung Indoxanthinsäure-äthylester (S. 372) (B., *B.* 15, 780). Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Ferrosulfat Indoin (Bd. IX, S. 637) (B., *B.* 15, 55). Verhalten bei kurzer Einw. von Barytwasser: B., *B.* 15, 55; bei längerer Einw. von Barytwasser entsteht o.o'-Azobenzoesäure; beim Behandeln mit Soda-Lösung erhält man außerdem Isatin (B., *B.* 15, 55).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_7O_3N$.

1. ***4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(2), Chinolon-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2), S. 230.

CO; CH; NH; $C\cdot CO_2H$

2. ***2-Oxo-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), Chinolon-(2)-carbonsäure-(4) (Carbostyril-carbonsäure-(4))*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4), S. 232.

CO_2H; $C{=}CH$; NH; CO

1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4), 1-Methyl-carbostyril-carbonsäure-(4) („Methylencinchoxinsäure") $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4{<}{C(CO_2H):CH \atop N(CH_3)\text{—}CO}$. *B.* Durch Einw. von Luft auf ungelöste oder in Äther gelöste „Methylencinchoninsäure" (Syst. No. 4280) (CLAUS, *A.* 270, 351; vgl. ROSER, *A.* 282, 367; DECKER, HOOK, *B.* 37, 1005). Entsteht neben 1-Methyl-1.2-dihydro-cinchoninsäure beim Behandeln von Cinchoninsäure-chlormethylat mit konz. Natronlauge (R., *A.* 282, 364, 366). Aus 1-Methyl-4-cyan-chinolon-(2) beim Kochen mit

alkoh. Kalilauge oder besser beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure auf 130—140° (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 3787). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Eisessig). F: 249° (CL.), 246° (R.), 242—243° (K., A.). Sublimiert langsam bei 120° (CL.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Äther, sehr leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol (R.; K., A.). — Beim Erhitzen des Silbersalzes im Wasserstoff-Strom (R.) oder Kohlendioxyd-Strom (K., A.) entsteht N-Methyl-α-chinolon. — Natriumsalz. Gelbe, krystallwasserhaltige Säulen (aus Wasser). Verwittert an der Luft (CL.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Kaliumsalz. Krystallwasserhaltige Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (CL.). — $AgC_{11}H_8O_3N$. Niederschlag (R.). Unlöslich in Wasser (CL.). — $Ba(C_{11}H_8O_3N)_2$. Krystalle. Ist in kaltem und heißem Wasser gleich löslich (R.).

Methylester $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2\cdot CH_3):CH}{N(CH_3)\text{——}CO}$. Gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 122° (H. MEYER, *M.* **28**, 59). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Nitril, 1-Methyl-4-cyan-chinolon-(2), 1-Methyl-4-cyan-carbostyril $C_{11}H_8ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN)=CH}{N(CH_3)\cdot CO}$. *B.* Bei der Einw. von Sauerstoff auf 1-Methyl-4-cyan-1.4(?)-dihydro-chinolin (S. 65) in Alkohol in Gegenwart von Platinasbest (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 3784). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser und Ligroin, kaum löslich in kalten verdünnten Säuren. — Gibt beim Erwärmen mit Säuren sowie beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4).

1-Äthyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4), 1-Äthyl-carbostyril-carbonsäure-(4) („Äthylidencinchoxinsäure") $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H):CH}{N(C_2H_5)\cdot CO}$. *B.* Durch längeres Kochen von „Äthylidencinchoninsäure" (Syst. No. 4280) in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Luftzutritt (CLAUS, *A.* **270**, 356; vgl. DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1005). Beim Erhitzen von 1-Äthyl-4-cyan-chinolon-(2) mit starker Schwefelsäure auf 130—140° (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 3788). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (K., A.), 206° (CL). Sublimiert unzersetzt; schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther und Wasser (CL.). — Das Silbersalz liefert beim Destillieren im Wasserstoffstrom N-Äthyl-α-chinolon (K., A.). — Natriumsalz. Wasserhaltiges, krystallines Pulver. Verwittert an der Luft (CL.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Kaliumsalz. Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (CL.). — Silbersalz. Krystallpulver (CL.).

Nitril, 1-Äthyl-4-cyan-chinolon-(2), 1-Äthyl-4-cyan-carbostyril $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN)=CH}{N(C_2H_5)\cdot CO}$. *B.* Durch Einw. von Luft auf 1-Äthyl-4-cyan-1.4-dihydro-chinolin in Alkohol bei Gegenwart von Platinasbest (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 3785). Beim Eintragen einer wäßr. Kaliumcyanid-Lösung in eine siedende methylalkoholische Lösung von Chinolin-jodäthylat unter gleichzeitigem Einleiten von Luft (K., A.). — Nadeln (aus Methanol). F: 152°.

1-Benzyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4), 1-Benzyl-carbostyril-carbonsäure-(4) („Benzylidencinchoxinsäure") $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)\text{===}CH}{N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}$. *B.* Durch Einw. von Luft auf eine äther. Lösung von „Benzylidencinchoninsäure" (Syst. No. 4280) (CLAUS, *A.* **270**, 341; vgl. DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1005). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). Gelbliche chloroformhaltige Prismen (aus Chloroform); monoklin (STUHLMANN, *A.* **270**, 341; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 772). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, unlöslich in siedendem Wasser (CL.). — Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich (CL.). — $AgC_{17}H_{12}O_3N$. Nadeln (CL.). — Calciumsalz. Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser) (CL.). — Bariumsalz. Krystallwasserhaltige Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (CL.).

Äthylester $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2\cdot C_2H_5):CH}{N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}$. *B.* Beim Behandeln von 1-Benzyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) mit Alkohol und Chlorwasserstoff (CL., *A.* **270**, 344). — Nadeln (aus Äther). F: 120°.

3. ***1-Oxo-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(3), Isochinolon-(1)-carbonsäure-(3) (Isocarbostyril-carbonsäure-(3))*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Oxy-isochinolin-carbonsäure-(3), S. 237.

$CH{=}C\cdot CO_2H$
$CO{-}NH$

2-Methyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(3), 2-Methyl-isocarbostyril-carbonsäure-(3) $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4\langle{CH:C\cdot CO_2H \atop CO\cdot N\cdot CH_3}$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von Isocumarin-carbonsäure-(3) mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Methylamin auf 100° (BAMBERGER, FREW, *B.* **27**, 204). — Prismen. F: 238°. — Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in N-Methyl-isocarbostyril und Kohlendioxyd. — $AgC_{11}H_8O_3N$. Nadeln (aus Wasser).

2-Äthyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(3), 2-Äthyl-isocarbostyril-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4\langle{CH:C\cdot CO_2H \atop CO\cdot N\cdot C_2H_5}$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Isocumarin-carbonsäure-(3) mit 33%iger wäßr. Äthylamin-Lösung auf 110° (BAMBERGER, FREW, *B.* **27**, 203). — Gelbliche Prismen. F: 202°. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht N-Äthyl-isocarbostyril. — Gibt mit wäßr. Ferrochlorid-Lösung einen braunen Niederschlag. — $AgC_{12}H_{10}O_3N$. Nadeln (aus Wasser).

2-Phenyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(3), 2-Phenyl-isocarbostyril-carbonsäure-(3) $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4\langle{CH:C\cdot CO_2H \atop CO\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen von Isocumarin-carbonsäure-(3) mit überschüssigem Anilin (BAMBERGER, FREW, *B.* **27**, 202.) — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 265°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und siedendem Wasser (B., FR.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt N-Phenyl-isocarbostyril (B., FR.). Gibt bei der Zinkstaub-Destillation Isochinolin (B., FR.). Verhalten beim Titrieren mit Jod: INGLE, *C.* **1904** II, 507. — $AgC_{16}H_{10}O_3N$. Nadeln (B., FR.).

4. ***1-Oxo-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(4), Isochinolon-(1)-carbonsäure-(4) (Isocarbostyril-carbonsäure-(4))*** $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Oxy-isochinolin-carbonsäure-(4), S. 238.

CO_2H; C=CH; NH; CO

2-Methyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(4), 2-Methyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4) $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4\langle{C(CO_2H):CH \atop CO\text{———}N\cdot CH_3}$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3267). Durch Einw. von Methylamin auf Isocumarin-carbonsäure-(4) in der Kälte (D., M.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 262°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_4\langle{C(CO_2\cdot C_2H_5):CH \atop CO\text{———}N\cdot CH_3}$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Oxymethylen-homophthalsäure-diäthylester (Bd. X, S. 863) oder Isocumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (Bd. XVIII, S. 431) (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3266). — Nadeln (aus Methanol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin, kaum in Wasser.

2-Phenyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4) $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4\langle{C(CO_2H):CH \atop CO\text{———}N\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf 2-Phenyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)-äthylester (s. u.) oder auf α-Anilinomethylen-homophthalsäure-diäthylester (Bd. XII, S. 537) (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3268). — Nadeln (aus Eisessig). F: 267°. Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Wasser, leichter in Alkohol. — Geht beim Destillieren zum größten Teil in N-Phenyl-isocarbostyril über.

Äthylester $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_4\langle{C(CO_2\cdot C_2H_5):CH \atop CO\text{———}N\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus α-Anilinomethylen-homophthalsäure-diäthylester beim Erhitzen auf 220° oder beim Kochen mit Anilin (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3267). Aus Oxymethylen-homophthalsäure-diäthylester oder Isocumarin-carbonsäure-(4)-äthylester durch Kochen mit Anilin (D., M.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

5. ***[Oxo-isoindolinyliden]-essigsäure, 3-Carboxymethylen-phthalimidin*** („Phthalimidylessigsäure") $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GABRIEL, *B.* **18**, 2451. — *B.* Beim Lösen von Phthalylessigsäure in Ammoniak und Fällen der Lösung mit Salzsäure (G., MICHAEL, *B.* **10**, 1556). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 200° (Zers.); schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol (G., M.). — Beim Kochen mit Alkalilauge

CO; NH; $C(:CH\cdot CO_2H)$

entsteht Acetophenon-carbonsäure-(2) (Roser, *B.* 17, 2623). — $AgC_{10}H_8O_3N$. Amorph. Unlöslich in Wasser (R.). — $Ca(C_{10}H_8O_3N)_2 + H_2O$. Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser (R.). — $Ba(C_{10}H_8O_3N)_2 + 4H_2O$. Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser (R.).

2-Methyl-3-carboxymethylen-phthalimidin $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CH\cdot CO_2H)}{>}N\cdot CH_3$. *B.* Bei 24-stdg. Aufbewahren einer Lösung von Benzoylessigsäure-o-[carbonsäuremethylamid] (Ergw. Bd. X, S. 419) in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (Gabriel, *B.* 18, 2453). — Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 200° sich zu zersetzen und schmilzt bei ca. 212°; löslich in Alkalilaugen und Ammoniak (G.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei kurzem Kochen mit Eisessig 2-Methyl-3-methylen-phthalimidin (Bd. XXI, S. 313) (G.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam 2-Methyl-phthalimidin-essigsäure-(3) (S. 308) (Gabriel, Giebe, *B.* 29, 2524). — $AgC_{11}H_8O_3N$. Mikroskopische Nadeln (G.).

2-Äthyl-3-carboxymethylen-phthalimidin $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CH\cdot CO_2H)}{>}N\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Phthalylessigsäure (Bd. XVIII, S. 431) mit wäßr. Äthylamin-Lösung um, säuert mit Salzsäure unter Kühlung an und läßt die hierbei gewonnene Verbindung $C_{23}H_{24}O_5N_2$ (s. u.) 24 Stdn. mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur stehen (Mertens, *B.* 19, 2368, 2370). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin und Benzol; löslich in Ammoniak und Alkalilaugen. — $AgC_{12}H_{10}O_3N$. Krystallinischer Niederschlag.

Verbindung $C_{23}H_{24}O_5N_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CH\cdot CO_2H)}{>}N\cdot C_2H_5 + C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CH_2)}{>}N\cdot C_2H_5 + H_2O$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 129° (Zers.) (M., *B.* 19, 2368). Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2-Äthyl-3-methylen-phthalimidin (Bd. XXI, S. 313). Reagiert mit Brom. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 2-Äthyl-3-carboxymethylen-phthalimidin (s. o.).

2-Propyl-3-carboxymethylen-phthalimidin $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CH\cdot CO_2H)}{>}N\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

Verbindung $C_{25}H_{28}O_5N_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CH\cdot CO_2H)}{>}N\cdot CH_2\cdot C_2H_5 + C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(:CH_2)}{>}N\cdot CH_2\cdot C_2H_5 + H_2O$. *B.* Durch Umsetzen von Phthalylessigsäure mit Propylamin unter Kühlung und nachfolgendes Neutralisieren des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (Mertens, *B.* 19, 2371). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 103° (Zers.). — Wird durch Ammoniak, Kalilauge und heißes Wasser zersetzt. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bilden sich gelbe Nadeln.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_9O_3N$.

1. ***2-Oxo-6-methyl-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4), 6-Methyl-carbostyril-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H
$CH_3\cdot$ ⬡ $C = CH$
$NH - CO$

1.6-Dimethyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4), 1.6-Dimethyl-carbostyril-carbonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H):CH}{N(CH_3)-CO}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.6-Dimethyl-4-cyan-chinolon-(2) (s. u.) mit starker Schwefelsäure auf 130—140° (Kaufmann, Albertini, *B.* 42, 3788). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 287—290°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Eisessig und Essigester.

Nitril, 1.6-Dimethyl-4-cyan-chinolon-(2), 1.6-Dimethyl-4-cyan-carbostyril $C_{12}H_{10}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN)=CH}{N(CH_3)\cdot CO}$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf 1.6-Dimethyl-4-cyan-1.4(?)-dihydro-chinolin (Kaufmann, Albertini, *B.* 42, 3786). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197° bis 198°.

2. ***2-Oxo-8-methyl-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4), 8-Methyl-carbostyril-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

1.8-Dimethyl-4-cyan-chinolon-(2), 1.8-Dimethyl-4-cyan-carbostyril $C_{12}H_{10}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(CN)=CH \\ N(CH_3)\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf 1.8-Dimethyl-4-cyan-1.4(?)-dihydro-chinolin (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* **42**, 3786). — Blättchen (aus Alkohol). F: 180°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge eine violette Färbung.

3. ***1-Oxo-3-methyl-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(4), 3-Methyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(4), 3-Methyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 3-Methyl-4-cyan-isochinolon-(1) (3-Methyl-4-cyan-isocarbostyril) $C_{11}H_8ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C\cdot CH_3 \\ CO——NH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Oxy-3-methyl-isochinolin-carbonsäure-(4)-nitril, S. 240.

2.3-Dimethyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(4)-nitril, 2.3-Dimethyl-4-cyan-isochinolon-(1), 2.3-Dimethyl-4-cyan-isocarbostyril $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CN):C\cdot CH_3 \\ CO——N\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-4-cyan-isocarbostyril (S. 240) mit Methyljodid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **25**, 3568). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183°. — Liefert beim Kochen mit starker Schwefelsäure 2.3-Dimethyl-isochinolon-(1).

4. ***α-Oxo-β-[indolyl-(3)]-propionsäure, [Indolyl-(3)]-brenztraubensäure*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

α-Benzimino-β-[indolyl-(3)]-propionsäure bezw. α-Benzamino-β-[indolyl-(3)]-acrylsäure $C_{18}H_{14}O_3N_2 = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $HNC_8H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-[indolyl-(3)-methylen]-oxazolon-(5) der Formel $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C\cdot CH:C\cdot N:C\cdot C_6H_5 \\ HN——CH \quad OC——O\end{matrix}$ (Syst. No. 4555) mit 1%iger Natronlauge (ELLINGER, FLAMAND, *B.* **40**, 3031; *H.* **55**, 17). — Prismen (aus 70%igem Alkohol). Färbt sich bei 228°, schmilzt bei 232—234°, zersetzt sich bei 235°. Fast unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Natrium und Alkohol, Verdünnen der erhaltenen Lösung mit Wasser und Aufkochen dl-Tryptophan (Syst. No. 3436). Wird beim Kochen mit Acetanhydrid in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt.

Äthylester $C_{20}H_{18}O_3N_2 = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HNC_8H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 206° (ELLINGER, FLAMAND, *H.* **55**, 18).

5. ***α-[3-Oxo-indolinyliden-(2)]-propionsäure, 2-[α-Carboxy-äthyliden]-indoxyl, Brenztraubensäureindogenid*** $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brenztraubensäure und Indoxyl in Salzsäure (BAEYER, *B.* **16**, 2199). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol; löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonaten mit braunroter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak: B.

6. ***[2-Methyl-indolyl-(3)]-glyoxylsäure, 2-Methyl-indol-oxalylsäure-(3)*** bezw. ***[2-Methyl-indoleninyliden-(3)]-glykolsäure*** $C_{11}H_9O_3N$, Formel I bezw. II,



„*α-Methyl-indoloxalsäure*". *B.* Aus dem Äthylester (S. 313) durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** II, 794). — Wird beim Erhitzen braun und zersetzt sich gegen 190°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure eine fuchsinrote Lösung.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_4{<}\begin{matrix}C(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\\NH\end{matrix}{>}C\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{matrix}C[:C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\\N\end{matrix}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-indol beim Behandeln mit Oxalsäurediäthylester und Natrium in Äther (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** II, 793). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 126°.

7. *β-[Oxo-isoindolinyliden]-propionsäure, 3-[β-Carboxy-äthyliden]-phthalimidin* („β-Phthalimidyl-propionsäure") $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen der Anhydroverbindung $C_{11}H_8O_4$ aus β-[2-Carboxy-benzoyl]-propionsäure (Bd. X, S. 867) mit verd. Ammoniak, Ansäuern mit Salzsäure und Erwärmen auf dem Wasserbad (ROSER, *B.* **18**, 3119). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 225°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — Die Salze sind schwer in reinem Zustand zu erhalten, da ihre Lösungen sich beim Erwärmen unter Bildung eines roten Farbstoffs zersetzen. — $AgC_{11}H_8O_3N$. Amorph. Unbeständig am Licht. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{11}H_8O_3N)_2 + H_2O$. — $Ba(C_{11}H_8O_3N)_2$. Krystalle. Leichter löslich als das Calciumsalz.

[Formel: C_6H_4-Ring mit CO und $C(:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H)$, verbunden über NH]

8. *α-[Oxo-isoindolinyliden]-propionsäure, 3-[α-Carboxy-äthyliden]-phthalimidin* („α-Phthalimidyl-propionsäure") $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Lösen von α-Phthalyl-propionsäure (Bd. XVIII, S. 434) in Ammoniak und Fällen der Lösung mit Salzsäure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1014; vgl. ROSER, *B.* **17**, 2625; G., *B.* **18**, 2451). — Blättchen. F: 193—195° (G., M.).

[Formel: C_6H_4-Ring mit CO und $C[:C(CH_3)\cdot CO_2H]$, verbunden über NH]

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{11}O_3N$.

1. *5-Oxo-2-methyl-4-phenyl-Δ^2-pyrrolin-carbonsäure-(3), 2-Methyl-4-phenyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)* $C_{12}H_{11}O_3N = \begin{matrix}C_6H_5\cdot HC & — & C\cdot CO_2H\\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Die Säure entsteht aus ihrem Amid (s. u.) beim Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge oder beim Kochen mit Salzsäure (WELTNER, *B.* **18**, 794). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 148—149°.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_3N = \begin{matrix}C_6H_5\cdot HC & — & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Man läßt α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester 2 Tage lang mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak stehen und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 160° (EMERY, *A.* **260**, 153; *Am.* **13**, 100; vgl. WELTNER, *B.* **18**, 795). Beim Behandeln von α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-nitril mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (RUHEMANN, *Soc.* **85**, 1457). — Nadeln (aus Essigester oder verd. Alkohol). F: 128—129° (W.; R.), 127—128° (E.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Essigester und Schwefelkohlenstoff (E.). — Wird beim Kochen mit verd. Alkalilaugen zersetzt (R.). Liefert beim Kochen mit Barytwasser α-Phenyl-lävulinsäure (W.). — Löst sich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe (W.). Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine gelbrote Färbung (R.).

Amid $C_{12}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot HC & — & C\cdot CO\cdot NH_2\\ OC\cdot NH\cdot & & C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Entsteht neben dem Äthylester (s. o.) beim Erhitzen von α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit alkoh. Ammoniak auf 130—140° (WELTNER, *B.* **18**, 794). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 264°. Schwer löslich in Alkohol. — Beim Lösen in kalter verdünnter Natronlauge oder beim Kochen mit Salzsäure entsteht 2-Methyl-4-phenyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3).

2. *1-Oxo-3-äthyl-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(4), 3-Äthyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(4), 3-Äthyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)* $C_{12}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit $C(CO_2H)=C\cdot C_2H_5$ und CO—NH]

Nitril, 3-Äthyl-4-cyan-isochinolon-(1) (3-Äthyl-4-cyan-isocarbostyril) $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix}C(CN):C\cdot C_2H_5\\CO—NH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Oxy-3-äthyl-isochinolin-carbonsäure-(4)-nitril, S. 241.

2-Methyl-3-äthyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Methyl-3-äthyl-4-cyan-isochinolon-(1), 2-Methyl-3-äthyl-4-cyan-isocarbostyril $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_4\langle{C(CN):C\cdot C_2H_5 \atop CO—N\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von 3-Äthyl-4-cyan-isocarbostyril (S. 241) mit Methyljodid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (DAMEROW, *B.* **27**, 2234). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{13}O_3N$.

1. ***6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-Δ^2-piperidein-carbonsäure-(3)*** $C_{13}H_{13}O_3N = {H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \atop OC—NH—C\cdot CH_3}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit 8%iger Natronlauge (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, *B.* **35**, 2176; vgl. GOHDES, *J. pr.* [2] **123** [1929], 172, 176). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189—190° (Zers.); sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Aceton und kaltem Äther, schwer in heißem Ligroin und kaltem Benzol; leicht löslich in Ammoniak, schwerer in verd. Natronlauge (KN., BR.). Krystalle mit $1 H_2O$ (aus Wasser oder verd. Methanol). F: 199—202° (Zers.) (G.). — Liefert beim Erhitzen auf 190° meist 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.4.5.6(oder 3.4.5.6)-tetrahydro-pyridin (Bd. XXI, S. 318); zuweilen entsteht jedoch eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 130°, die beim Umkrystallisieren aus Chloroform und Essigsäure in eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 271—273° (Zers.) übergeht (KN., BR.; vgl. G., *J. pr.* [2] **123**, 172, 177, 178, 180). Gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 100° geringe Mengen der oben genannten Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 271—273° (Zers.), bei etwas längerem Erhitzen mit 20%iger Salzsäure entsteht β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure (KN., BR.). — $AgC_{13}H_{12}O_3N$. Weiß. Leicht löslich in Ammoniak (KN., BR.).

2. ***1-Oxo-3-isopropyl-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(4), 3-Isopropyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(4), 3-Isopropyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)*** $C_{13}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; $C{=}C\cdot CH(CH_3)_2$; NH; CO

Nitril, 3-Isopropyl-4-cyan-isochinolon-(1) (3-Isopropyl-4-cyan-isocarbostyril) $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_4\langle{C(CN):C\cdot CH(CH_3)_2 \atop CO—NH}$ ist desmotrop mit 1-Oxy-3-isopropyl-isochinolin-carbonsäure-(4)-nitril, S. 242.

2-Methyl-3-isopropyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Methyl-3-isopropyl-4-cyan-isochinolon-(1), 2-Methyl-3-isopropyl-4-cyan-isocarbostyril $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle{C(CN):C\cdot CH(CH_3)_2 \atop CO—N\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von 3-Isopropyl-4-cyan-isocarbostyril (S. 242) mit Methyljodid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEHMKUHL, *B.* **30**, 891). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200—210°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure entsteht 2-Methyl-3-isopropyl-isocarbostyril.

6. 6-Oxo-2-methyl-4-[4-isopropyl-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxo-2-methyl-4-[4-isopropyl-phenyl]-Δ^2-piperidein-carbonsäure-(3) $C_{16}H_{19}O_3N = {H_2C\cdot CH[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CO_2H \atop OC—NH—C\cdot CH_3}$.

Äthylester $C_{18}H_{23}O_3N = {H_2C\cdot CH[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop OC—NH—C\cdot CH_3}$. *B.* Aus 6-Oxo-2-methyl-4-[4-isopropyl-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3)-[α-methyl-β-carbäthoxy-vinylamid]-(5) (S. 349) beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 110—120° oder beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, *B.* **35**, 2174). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 182—183°. Leicht löslich in heißem Eisessig und kaltem Chloroform, löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer löslich in heißem Ligroin, sehr schwer in Äther; unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure, in Ammoniak, Alkalicarbonaten und kalten Alkalilaugen. — Beim Kochen mit 8%iger Natronlauge entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 120°. Verharzt beim Erhitzen mit konz. Alkalilauge oder konz. Salzsäure.

7. **4-Oxo-9-propyl-2-phenyl-piperolidin-carbonsäure-(3), 9-Propyl-2-phenyl-piperolidon-(4)-carbonsäure-(3), „Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäure"** $C_{18}H_{23}O_3N$ =

H_2C——CH_2——CH——CO / $H_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot CH(C_6H_5)$ >$CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus d-Coniin (Bd. XX, S. 110) und Benzalmalonsäurediäthylester bei längerem Aufbewahren; man verseift ihn mit Kalilauge (GOLDSTEIN, *B.* **29**, 816). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 85°. — Liefert beim Erwärmen auf 95° 9-Propyl-2-phenyl-piperolidon-(4) (Bd. XXI, S. 321). — $Pb(C_{18}H_{22}O_3N)_2 + H_2O$. Amorpher Niederschlag.

Äthylester $C_{20}H_{27}O_3N = NC_8H_{10}(:O)(CH_2\cdot C_2H_5)(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). F: 150—152° (G., *B.* **29**, 817). Unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser; löslich in Salzsäure. — Liefert bei der trocknen Destillation Coniin. Bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 9-Propyl-2-phenyl-piperolidon-(4) (Bd. XXI, S. 321). — $C_{20}H_{27}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. Sehr zersetzlich. — $2C_{20}H_{27}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3N$.

1. **2-Formyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Formyl-cinchoninsäure** $C_{11}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Chinolinring mit CO_2H in 4-Stellung und ·CHO in 2-Stellung]

Oxim, 2-Oximinomethyl-cinchoninsäure $C_{11}H_8O_3N_2 = NC_9H_5(CH:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isatinsäure und Isonitrosoaceton in stark alkalischer Lösung (PFITZINGER, *J. pr.* [2] **66**, 264). — Graugelbe Blättchen. F: 251°. — Gibt mit Acetanhydrid ein Acetylderivat, das bei 195° unter Bildung von 2-Cyan-cinchoninsäure (S. 170) schmilzt.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_9O_3N$.

1. *2-[2-Carboxy-benzoyl]-pyrrol, 2-α-Pyrroyl-benzoesäure* $C_{12}H_9O_3N$ = HC——CH / $HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. ODDO, TOGNACCHINI, *G.* **53** [1923], 265; O., MINGOIA, *G.* **55** [1925], 235; O., *G.* **55** [1925], 242; FISCHER, ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 73. — *B.* Beim Kochen von 2-Phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) mit verd. Kalilauge (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **17**, 2958; *G.* **15**, 26). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 174—184° (C., D.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol (C., D.). — Geht beim Schmelzen oder bei wiederholtem Eindampfen der wäßr. Lösung, namentlich in Gegenwart von etwas Ammoniak, in 2-Phthalidyliden-pyrrolenin über (C., D.). Gibt mit Brom in alkal. Lösung Phthalsäure und 2.3.4.5-Tetrabrom-pyrrol (ANDERLINI, *B.* **21**, 2870; *G.* **18**, 150). Reagiert nicht mit Hydroxylamin (C., D.). Das Kaliumsalz liefert bei der trocknen Destillation mit Kaliumcarbonat Pyrrol und Benzol (A.). — $AgC_{12}H_8O_3N$. Krystallpulver (C., D.).

Methylester $C_{13}H_{11}O_3N = NC_4H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure beim Erhitzen mit Methyljodid (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* **17**, 2959). — Prismen (aus Benzol). Monoklin prismatisch (LA VALLE; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 532). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit Wasser in 2-Phthalidyliden-pyrrolenin über.

2. *α-Oxo-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure, [Chinolyl-(2)]-brenztraubensäure, Chinaldylglyoxylsäure, Chinaldin-ω-oxalylsäure* bezw. *α-Oxy-β-[chinolyl-(2)]-acrylsäure, Chinaldylidenglykolsäure* $C_{12}H_9O_3N$, Formel I bezw. II, „Chinaldinoxalsäure". *B.* Durch Einw. von Kaliumäthylat auf Chinaldin und Oxalsäurediäthylester in Alkohol + Äther und Verseifung des entstandenen Äthylesters (S. 317) mit siedender 6%iger Schwefelsäure (WISLICENUS, KLEISINGER, *B.* **42**, 1141, 1142; vgl. W., *B.* **30**, 1479). — Rote Nadeln (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 167—168° (W., K.). Löslich in Alkalilaugen mit rotgelber Farbe (W.). — Wird beim

I. [Chinolinring mit ·$CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ in 2-Stellung] II. [Chinolinring mit ·$CH:C(OH)\cdot CO_2H$ in 2-Stellung]

Kochen mit Alkalilaugen in Chinaldin und Oxalsäure gespalten (W.). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine braunrote Färbung (W.). Die siedende wäßrige Lösung färbt Wolle orangegelb (W., K.).

Äthylester, „Chinaldinoxalester" $C_{14}H_{13}O_3N = NC_9H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 130—132° (W., K., *B.* **42**, 1141). — Wird durch verd. Schwefelsäure zu Chinaldinoxalsäure hydrolysiert, durch Alkalilaugen in Chinaldin und Oxalsäure gespalten. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine braune Färbung. Die siedende wäßrige Lösung färbt Wolle gelb. — $KC_{14}H_{12}O_3N$. Gelb, hygroskopisch. Verändert sich bis 180° nicht. Löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Wird durch Wasser teils zu Chinaldinoxalester hydrolysiert, teils in Chinaldin und Kaliumoxalat gespalten. — $C_{14}H_{13}O_3N + H_2SO_4$. Farbloses Krystallpulver. Gibt mit Wasser eine gelbe Lösung.

3. *α-Oxo-β-[chinolyl-(4)]-propionsäure, [Chinolyl-(4)]-brenztraubensäure, Lepidylglyoxylsäure, Lepidin-ω-oxalylsäure* bezw. *α-Oxy-β-[chinolyl-(4)]-acrylsäure, Lepidylidenglykolsäure* $C_{12}H_9O_3N$, Formel I bezw. II, „Lepidinoxalsäure". *B.* Durch Einw. von Kaliumäthylat auf Lepidin und Diäthyloxalat in Alkohol + Äther und Verseifung des entstandenen Äthylesters mit siedender 6%iger Schwefelsäure (WISLICENUS, KLEISINGER, *B.* **42**, 1142, 1143). — Gelbes Pulver. F: 224—225° (Zers.). Sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln, löslich in Alkalilaugen und Ammoniak mit gelber Farbe.

I. $CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ (an C-4 des Chinolinrings, N) II. $CH:C(OH) \cdot CO_2H$ (an C-4 des Chinolinrings, N)

Äthylester, „Lepidinoxalester" $C_{14}H_{13}O_3N = NC_9H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Orangerote Täfelchen mit blauviolettem Oberflächenschimmer (aus Chloroform). F: 194—196° (W., K., *B.* **42**, 1142). Leicht löslich in Eisessig, schwer in anderen Lösungsmitteln; die Lösungen sind gelb. Gibt mit verd. Schwefelsäure eine farblose Lösung. — Gibt in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. — $KC_{14}H_{12}O_3N$. Gelb, sehr hygroskopisch.

3. 3(oder 4)-Methyl-2-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol, 2-[3(oder 4)-Methyl-pyrroyl-(2)]-benzoesäure $C_{13}H_{11}O_3N$, Formel III oder IV, bezw. desmotrope

III. $\begin{matrix} HC\text{———}C \cdot CH_3 \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \end{matrix}$ IV. $\begin{matrix} HC\text{———}C \cdot CH_3 \\ HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot CH \end{matrix}$

Formen. Zur Konstitution vgl. die im Artikel 2-[2-Carboxy-benzoyl]-pyrrol (S. 316) angegebene Literatur. — *B.* Beim Erwärmen von 3(oder 4)-Methyl-2-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) mit verd. Kalilauge (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **19**, 2202). — Krystalle (aus Wasser oder Äther). F: 159° (Zers.). — Geht beim Kochen mit Wasser und etwas Ammoniak in 3(oder 4)-Methyl-2-phthalidyliden-pyrrolenin über.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{17}O_3N$.

1. *2.4.6-Trimethyl-5-benzoyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Benzoyl-1.4-dihydro-kollidin-carbonsäure-(3)* $C_{16}H_{17}O_3N =$
$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CO_2H \\ CH_3 \cdot C\text{—NH—}C \cdot CH_3 \end{matrix}$.

Äthylester $C_{18}H_{21}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \cdot C\text{—NH—}C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylaceton-imid mit α-Äthyliden-acetessigester (BEYER, *B.* **24**, 1667). — Blättchen (aus Alkohol). F: 186—187°. — Gibt beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Suspension 2.4.6-Trimethyl-5-benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester.

1.2.4.6-Tetramethyl-5-benzoyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{23}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \cdot C\text{—}N(CH_3)\text{—}C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylaceton-methylimid mit α-Äthyliden-acetessigsäure-äthylester (BEYER, *B.* **24**, 1669). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97°.

2. ***5¹-Oxo-2.6-dimethyl-5-äthyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dimethyl-4-phenyl-5-acetyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3)*** $C_{16}H_{17}O_3N = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

Äthylester $C_{18}H_{21}O_3N = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Benzalacetessigester mit Acetylacetonimid auf dem Wasserbad (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1027). Aus ms-Benzal-acetylaceton und β-Amino-crotonsäure-äthylester auf dem Wasserbad (K., R.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 167°. Siedet unter 25—30 mm Druck bei 210—230°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Schwer löslich in Säuren. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure 2.6-Dimethyl-4-phenyl-5-acetyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester.

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_3N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_9O_3N$.

1. ***4-[Pyridin-β-carboyl]-benzoesäure, 3-[4-Carboxy-benzoyl]-pyridin*** $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-[4-Carboxy-benzoyl]-pyridin-carbonsäure-(2) bis auf 210° (FULDA, *M.* **21**, 988). — Blättchen. F: 267°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{13}H_9O_3N + HCl$. Gelbliche Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $AgC_{13}H_8O_3N$. Amorph. — $Cd(C_{13}H_8O_3N)_2 + H_2O$. Blättchen.

(Formel: Pyridinring mit N, Substituent $\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$)

Phenylhydrazon $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NC_5H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (F., *M.* **21**, 991). — Gelbe, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 246—248°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. ***3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(2), 3-Benzoyl-picolinsäure*** $C_{13}H_9O_3N$, Formel I. Zur Konstitution vgl. KIRPAL, *M.* **27**, 372. — *B.* Aus Chinolinsäure-anhydrid (Syst. No. 4298) und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BERNTHSEN, METTEGANG, *B.* **20**, 1209; JEITELES, *M.* **17**, 516). — Nadeln oder Prismen. F: 147° (Zers.) (B., M.; J.). Sehr leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser (B., M.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 3-Benzoyl-pyridin (Bd. XXI, S. 331) (B., M.; J., *M.* **17**, 517). Liefert

I. (Pyridinring, N; $\cdot CO\cdot C_6H_5$; $\cdot CO_2H$) II. (CO, CO, N) III. (C_6H_5, C=N, NH, CO, N)

bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak das Lacton der 3-[α-Oxy-benzyl]-picolinsäure (Syst. No. 4282) (J., *M.* **22**, 846). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 270° α-Anthrapyridinchinon (Formel II) (Bd. XXI, S. 531) (PHILIPS, *B.* **27**, 1926). Gibt beim Kochen mit Hydrazinhydrat und verd. Kalilauge 3-Oxo-6-phenyl-2.3-dihydro-[pyridino-2′.3′:4.5-pyridazin] (Formel III; Syst. No. 3880) (J., *M.* **22**, 843); reagiert analog mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (J., *M.* **17**, 525). — $AgC_{13}H_8O_3N + C_{13}H_9O_3N$. Prismen (aus verd. Salpetersäure) (J., *M.* **17**, 516).

Oxim, 3-[α-Oximino-benzyl]-picolinsäure $C_{13}H_{10}O_3N_2 = NC_5H_3[C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Benzoyl-picolinsäure, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in siedendem absolutem Alkohol (JEITELES, *M.* **17**, 523). — Ist nur in Form des Natriumsalzes bekannt. Beim Ansäuern der konz. Lösung des Natriumsalzes erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4552). — $NaC_{13}H_9O_3N_2$. Prismen.

(Formel: C_6H_5, C=N, O, CO, N)

3-Benzoyl-picolinsäure-methylester $C_{14}H_{11}O_3N = NC_5H_3(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Benzoyl-picolinsäure durch Erhitzen mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (JEITELES, *M.* **22**, 846). — Krystalle. F: 91°.

3-Benzoyl-picolinsäure-äthylester $C_{15}H_{13}O_3N = NC_5H_3(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Benzoyl-picolinsäure mit absol. Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (JEITELES, *M.* **22**, 845). Aus dem Chlorid (S. 319) und Alkohol (H. MEYER, *M.* **22**, 116). — Nadeln (aus Wasser). F: 108—109° (J.), 108—110° (M., *M.* **22**, 116). Gibt mit wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniumsalz der 3-Benzoyl-picolinsäure (M., *M.* **27**, 38).

3-Benzoyl-picolinsäure-chlorid $C_{13}H_8O_2NCl = NC_5H_3(CO \cdot C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Benzoyl-picolinsäure mit Thionylchlorid (H. MEYER, *M.* **22**, 116). — F: 137°.

3-Benzoyl-picolinsäure-amid $C_{13}H_{10}O_2N_2 = NC_5H_3(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Benzoyl-picolinsäure-chlorid und kaltem wäßrigem Ammoniak (KIRPAL, *M.* **27**, 374). — Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 175°. Schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol. — Gibt mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung 2-Amino-3-benzoyl-pyridin (Syst. No. 3427).

3. ***4-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3), 4-Benzoyl-nicotinsäure*** $C_{13}H_9O_3N$, Formel I. *B.* Aus Cinchomeronsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid (PHILIPS, *B.* **27**, 1925; KIRPAL, *M.* **30**, 357; vgl. a. FREUND, *M.* **18**, 447; FULDA, *M.* **20**, 762), neben 3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(4) (K.). Aus Cinchomeronsäure-γ-methylester-β-chlorid vom Schmelzpunkt 183° (S. 157), Benzol und Aluminiumchlorid (K., *M.* **30**, 360). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 226°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur (K.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol (K.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4-Benzoyl-pyridin (Bd. XXI, S. 331) (PH.; FU.; K.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 175° β-Anthrapyridinchinon (Formel II) (Bd. XXI, S. 531) (PH.). — $C_{13}H_9O_3N + HCl$. Prismen (aus starker Salzsäure). F: 240° (Zers.) (K.). Wird durch Wasser hydrolysiert.

I. $CO \cdot C_6H_5$, CO_2H, N   II. CO, CO, N

Äthylester $C_{15}H_{13}O_3N = NC_5H_3(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzoyl-nicotinsäure mit Thionylchlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Äthylalkohol (H. MEYER, *M.* **22**, 117). — Gelbliche Krystalle. F: 75°.

4. ***3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(4), 3-Benzoyl-isonicotinsäure*** $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3) bei der Umsetzung von Cinchomeronsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid (KIRPAL, *M.* **30**, 359). Aus Cinchomeronsäure-γ-methylester-β-chlorid vom Schmelzpunkt 168° (S. 157), Benzol und Aluminiumchlorid (K., *M.* **30**, 360). — Tafeln (aus Alkohol). F: 270° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 3-Benzoyl-pyridin (Bd. XXI, S. 331).

CO_2H, $CO \cdot C_6H_5$, N

5. ***5-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Benzoyl-nicotinsäure*** $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibenzyl-pyridin oder 3.5-Dibenzoyl-pyridin mit Chromschwefelsäure (RÜGHEIMER, KRONTHAL, *A.* **280**, 50). — Nadeln (aus Benzol). F: 199—201°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Benzol. — $Cu(C_{13}H_8O_3N)_2$. Blauer, krystallinischer Niederschlag. — $AgC_{13}H_8O_3N$.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot$, $\cdot CO_2H$, N

2. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{11}O_3N$.

1. ***ω-[α-Pyridyl]-acetophenon-carbonsäure-(2)*** bezw. ***3-Oxy-3-α-picolyl-phthalid*** $C_{14}H_{11}O_3N$, Formel III bezw. IV. Eine Verbindung, die vielleicht als 3-Oxy-3-α-picolyl-phthalid zu formulieren ist, s. Bd. XX, S. 237.

III. N $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ IV. N $\cdot CH_2 \cdot C(OH) < \frac{C_6H_4}{O} > CO$

2. ***4-Phenacetyl-pyridin-carbonsäure-(3), 4-Phenacetyl-nicotinsäure*** $C_{14}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von „Benzalmerid" $NC_5H_3 < \frac{CO}{C(:CH \cdot C_6H_5)} > O$ (Syst. No. 4283) mit verd. Kalilauge (FELS, *B.* **37**, 2143). — Blättchen. F: 187—188° (Zers.). Schwer löslich in Wasser; löslich in verd. Salzsäure mit gelber Farbe. — $AgC_{14}H_{10}O_3N$. Gelbliche Flocken. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — Hydrochlorid. Citronengelbe Krystalle. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln.

$CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, $\cdot CO_2H$, N

Amid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = NC_5H_3(CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von „Benzalmerid" mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (FELS, *B.* **37**, 2144). — Prismen (aus Wasser). F: 205—206° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Leicht löslich in Kalilauge und Essigsäure. — Geht beim Abdampfen mit verd. Salzsäure in „Benzalmerimidin" $NC_5H_3 < \frac{CO}{C(:CH \cdot C_6H_5)} > NH$ (Syst. No. 3572) über.

3. *3-p-Toluyl-pyridin-carbonsäure-(2), 3-p-Toluyl-picolinsäure* $C_{14}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinolinsäureanhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (JUST, *M.* **18**, 453; FULDA, *M.* **21**, 981 Anm. 2). — Krystalle. F: 166° (Zers.) (J.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (J.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 3-p-Toluyl-pyridin (Bd. XXI, S. 332) (J.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung je nach den Mengenverhältnissen 3-[4-Carboxy-benzoyl]-pyridin-carbonsäure-(2) oder Terephthalsäure (F.). — $AgC_{14}H_{10}O_3N + C_{14}H_{11}O_3N$. Krystalle. — $AgC_{14}H_{10}O_3N$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{14}H_{11}O_3N + HCl$. Nadeln (J.).

(Formel: Pyridinring mit $\cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und $\cdot CO_2H$, N)

Äthylester $C_{16}H_{15}O_3N = NC_5H_3(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Alkohol auf das Chlorid (s. u.) (H. MEYER, *M.* **22**, 116). — Gelbliche Krystalle. F: 58°.

Chlorid $C_{14}H_{10}O_2NCl = NC_5H_3(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von β-p-Toluyl-picolinsäure mit Thionylchlorid (M., *M.* **22**, 116). — Krystalle.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{15}O_3N$.

1. *2.4.6-Trimethyl-5-benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Benzoyl-kollidin-carbonsäure-(3)* $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Pyridinring mit CH_3, $C_6H_5 \cdot CO \cdot$, $\cdot CO_2H$, $CH_3 \cdot$, $\cdot CH_3$, N)

Äthylester $C_{18}H_{19}O_3N = NC_5(CH_3)_3(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine alkoh. Suspension von 5-Benzoyl-1.4-dihydro-kollidin-carbonsäure-(3)-äthylester (BEYER, *B.* **24**, 1668). — Flüssig. — Hydrochlorid. Prismen. F: 192°. — $C_{18}H_{19}O_3N + HNO_3$. Blättchen. — $2C_{18}H_{19}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus verd. Salzsäure).

2. *5¹-Oxo-2.6-dimethyl-5-äthyl-4-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2.6-Dimethyl-4-phenyl-5-acetyl-pyridin-carbonsäure-(3)* $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Pyridinring mit C_6H_5, $CH_3 \cdot CO \cdot$, $\cdot CO_2H$, $CH_3 \cdot$, $\cdot CH_3$, N)

Äthylester $C_{18}H_{19}O_3N = NC_5(CH_3)_2(C_6H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dimethyl-4-phenyl-5-acetyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit sehr verd. Salpetersäure (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B.* **31**, 1028). — F: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Säuren.

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_9O_3N$.

1. *9-Oxo-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(2), Acridon-carbonsäure-(2) (Acridol-carbonsäure-(2))* $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.4′) mit konz. Schwefelsäure auf 100° (ULLMANN, *A.* **355**, 357). — Gelbliches Pulver. Schmilzt oberhalb 350°. Unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol mit blauer Fluorescenz. Löslich in verd. Alkalilaugen mit blaßgelber Farbe und starker, blauer Fluorescenz; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwacher, blaugrüner Fluorescenz.

(Formel: Acridon mit O, $\cdot CO_2H$, NH)

Methylester $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4 <^{CO}_{NH}> C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acridon-carbonsäure-(2) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ULLMANN, *A.* **355**, 357). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol). F: 339°. Löslich in siedendem Alkohol mit blaßgelber Farbe und starker, blauer Fluorescenz, unlöslich in Wasser und Ligroin.

2. *9-Oxo-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(4), Acridon-carbonsäure-(4) (Acridol-carbonsäure-(4))* $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2′) mit konz. Schwefelsäure auf 100° (ULLMANN, *A.* **355**, 354). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 325° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in siedendem Benzol, Chloroform und Ligroin. Löslich in Alkalien mit blaßgelber Farbe und blauer Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

(Formel: Acridon mit O, NH, CO_2H)

Methylester $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Acridon-carbonsäure-(4) und Dimethylsulfat in verd. Soda-Lösung (ULLMANN, *A.* 355, 355). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 172°. Schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe und blauvioletter Fluorescenz, löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

2. **2-Oxo-3-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-3.4-dihydro-carbostyril-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-hydrocarbostyril-carbonsäure-(4)** (Hydroisaphensäure) $C_{16}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Isaphensäure (S. 247) mit Natriumamalgam und sehr verd. Natronlauge (GYSAE, *B.* 26, 2485; vgl. BORSCHE, JACOBS, *B.* 47 [1914], 354). — Blättchen (aus Eisessig). F: 202° (G.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser (G.). — $AgC_{16}H_{12}O_3N$ (G.).

CO_2H; C_6H_4-CH-$CH\cdot C_6H_5$; NH-CO

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_3N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{11}O_3N$.

1. ***1-Oxo-3-phenyl-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; C_6H_4-C=$C\cdot C_6H_5$; CO-NH

Nitril, 3-Phenyl-4-cyan-isochinolon-(1) (3-Phenyl-4-cyan-isocarbostyril) $C_{16}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN):C\cdot C_6H_5}{CO\text{---}NH}$ s. S. 248.

2. ***[2-Oxo-indolinyliden-(3)]-phenylessigsäure, 3-[α-Carboxy-benzal]-oxindol*** (Isaphensäure) $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. Ist als 2-Oxy-3-phenyl-cinchoninsäure (S. 247) erkannt worden (BORSCHE, JACOBS, *B.* 47 [1914], 354).

C_6H_4-$C:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$; NH-CO

3. ***5-Benzoyl-indol-carbonsäure-(2)*** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Brenztraubensäure-äthylester-[4-benzoyl-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 620) mit Zinkchlorid auf 220° (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 55, 617). — Nadeln (aus Alkohol). F: 284—285° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 5-Benzoyl-indol (Nadeln; F: 144—145°).

$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3$-CH; NH-$C\cdot CO_2H$

4. ***Lactam der α-Amino-stilben-dicarbonsäure-(2.2')*** $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}{CO\cdot NH}$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{CO}>NH\,CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2') mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (EPHRAIM, *B.* 24, 2822). — Rhomboeder (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. — Liefert mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 2(CO).3-Benzoylen-isocarbostyril (Bd. XXI, S. 540).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{13}O_3N$.

1. ***1-Oxo-3-p-tolyl-1.2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(4), 3-p-Tolyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(4), 3-p-Tolyl-isocarbostyril-carbonsäure-(4)*** $C_{17}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; C_6H_4-C=$C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; CO-NH

Nitril, 3-p-Tolyl-4-cyan-isochinolon-(1) (3-p-Tolyl-4-cyan-isocarbostyril) $C_{17}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN):C\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{CO\text{---}NH}$ s. S. 248.

2. ***2-[2-Methyl-indol-carboyl-(3)]-benzoesäure, 2-Methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-indol*** $C_{17}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-indol und Phthalsäureanhydrid beim Verschmelzen mit Zinkchlorid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* 19, 2989; *A.* 242, 381) oder beim Erhitzen im Rohr auf 150° (RENZ, *B.* 37, 1223). — Prismen

C_6H_4-$C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$; NH-$C\cdot CH_3$

(aus Alkohol). F: ca. 200° (Zers.) (F.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (F.). — Zerfällt bei der Destillation teilweise in 2-Methyl-indol und Phthalsäureanhydrid (F.).

3. 2-[γ-Oxo-butyl]-7.8-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[γ-Oxo-butyl]-7.8-benzo-cinchoninsäure („2-[γ-Oxo-butyl]-naphthocinchoninsäure") $C_{18}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthylamin, Brenztraubensäure und Lävulinaldehyd in siedendem absolutem Alkohol (HARRIES, BOEGEMANN, *B.* **42**, 443). — Gelbliche Nadeln. F: 290—291°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

(Formel: CO_2H; N; $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$)

l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_3N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{13}O_3N$.

1. *ω-[Chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2)* $C_{18}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Chinaldyliden-phthalid (Syst. No. 4286) mit wäßr. Alkalilaugen (EIBNER, HOFMANN, *B.* **37**, 3011). — Gelbe Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 155° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Chinophthalon (Bd. XXI, S. 542) und Chinaldin; Chinophthalon entsteht auch beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Benzaldehyd. Liefert mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure ω-Isonitroso-ω-[chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2). Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin 3-Phenyl-1-chinaldyl-phthalazon-(4) $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_2\cdot C_9H_7N):N\\CO\text{———}N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3883). Liefert mit 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid in verd. Natronlauge 2-[N.N'-Diphenyl-formazyl]-chinolin (S. 73). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, beim Erwärmen in Blutrot übergehender Farbe.

(Formel: N; $\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$)

3-Oxy-3-chinaldyl-phthalid $C_{18}H_{13}O_3N = NC_9H_6\cdot CH_2\cdot C(OH)<\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}>CO$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XX, S. 390.

Oxim der ω-[Chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{14}O_3N_2 = NC_9H_6\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus ω-[Chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2), Hydroxylamin und Natriumcarbonat in siedendem Alkohol (EI., H., *B.* **37**, 3012). — Nadeln (aus Wasser). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Alkalien.

ω-[Chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{17}O_3N = NC_9H_6\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von ω-[Chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2) in absol. Alkohol (EIBNER, *B.* **39**, 2203). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 250°. Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung Chinophthalon (Bd. XXI, S. 542).

ω-Nitroso-ω-[chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{12}O_4N_2 = NC_9H_6\cdot CH(NO)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Vgl. ω-Isonitroso-ω-[chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2), S. 341.

2. *6¹-Oxo-6-äthyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-6-acetyl-cinchoninsäure* $C_{18}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon, Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Eisessig auf dem Wasserbad (BORSCHE, *B.* **41**, 3892). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Alkohol). F: ca. 200°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol.

(Formel: CO_2H; $CH_3\cdot CO\cdot$; N; $\cdot C_6H_5$)

2. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{17}O_3N$.

1. *γ-Oxo-α.α-diphenyl-γ-[α-pyrryl]-buttersäure, α.α-Diphenyl-β-[α-pyrroyl]-propionsäure* $C_{20}H_{17}O_3N = \begin{matrix}HC\text{———}CH\\HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Neben α.α-Diphenyl-γ-[α-pyrryl]-Δ^{β}-crotonlacton (Syst. No. 4286) beim Erwärmen von 2-Acetylpyrrol mit Benzil und konz. Kalilauge auf dem Wasserbad (ANGELI, *B.* **23**, 1355; *G.* **20**, 554). — Krystalle (aus Alkohol). F: 216°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. — $AgC_{20}H_{16}O_3N$. Hellgelber Niederschlag.

2. *γ-Phenyl-γ-[2-oxo-5-phenyl-$Δ^4$-pyrrolinyliden-(3)]-buttersäure, 2-Phenyl-4-[α-phenyl-γ-carboxy-propyliden]-$Δ^2$-pyrrolon-(5)* $C_{20}H_{17}O_3N$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):C$——CH
OC·NH·C·C_6H_5.

γ-Phenyl-*γ*-[2-oxo-1.5-diphenyl-$Δ^4$-pyrrolinyliden-(3)]-buttersäure-anilid $C_{32}H_{26}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):C$——CH
OC·N(C_6H_5)·C·C_6H_5. *B.* Neben *β*-Benzoyl-propionsäure-anilid beim Erhitzen von *β*-Benzoyl-propionsäure mit Phenylisocyanat oder Anilin auf 160—170° (KLOBB, *Bl.* [3] **19**, 391, 393, 398). Durch Einw. von Acetylchlorid auf *β*-Benzoyl-propionsäure-anilid (K., *Bl.* [3] **19**, 394). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Sehr leicht löslich in heißem Benzol, löslich in Äther, Chloroform und Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — Wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure unverändert gelöst. Die Lösung in alkoh. Kalilauge nimmt Sauerstoff auf. Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° *β*-Benzoyl-propionsäure und Anilin.

3. **5[1]-Oxo-2-methyl-5-äthyl-4.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Methyl-4.6-diphenyl-5-acetyl-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3)** $C_{21}H_{19}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H$
$C_6H_5\cdot C$——NH——$C\cdot CH_3$.

Äthylester $C_{23}H_{23}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$C_6H_5\cdot C$——NH——$C\cdot CH_3$. *B.* Aus je 1 Mol *α*-Benzal-*α*-benzoyl-aceton und *β*-Amino-crotonsäure-äthylester in absol. Alkohol bei 40° (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2188). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, leicht in heißem Benzol, fast unlöslich in Äther und kaltem Ligroin.

4. **γ-p-Tolyl-γ-[2-oxo-5-p-tolyl-$Δ^4$-pyrrolinyliden-(3)]-buttersäure, 2-p-Tolyl-4-[α-p-tolyl-γ-carboxy-propyliden]-$Δ^2$-pyrrolon-(5)** $C_{22}H_{21}O_3N$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):C$——CH
OC·NH·C·$C_6H_4\cdot CH_3$.

γ-p-Tolyl-*γ*-[1-phenyl-2-oxo-5-p-tolyl-$Δ^4$-pyrrolinyliden-(3)]-buttersäure-anilid $C_{34}H_{30}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):C$——CH
OC·N(C_6H_5)·C·$C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Neben *β*-p-Toluyl-propionsäure-anilid beim Erhitzen von *β*-p-Toluyl-propionsäure mit Phenylisocyanat bis auf 210° (KLOBB, *C. r.* **130**, 1254; *Bl.* [3] **23**, 521). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 204°.

m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_3N$.

[4.5(CO)-Benzoylen-chinolyl-(2)]-essigsäure $C_{18}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Acetessigester und Natriummethylat auf 140° (BAYER & Co., D. R. P. 185548; *C.* **1907** II, 863; *Frdl.* **9**, 730). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Löslich in Soda-Lösung und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Geht bei der Sublimation in 4.5(CO)-Benzoylen-chinaldin (Bd. XXI, S. 358) über.

$CH_2\cdot CO_2H$; N; O

n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_3N$.

3'-Oxo-6-phenyl-[indeno-1'.2':2.3-pyridin]-carbonsäure-(4)[1], 6-Phenyl-2.3(CO)-benzoylen-pyridin-carbonsäure-(4) $C_{19}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben überwiegenden Mengen 6-Phenyl-2-[2-carboxy-phenyl]-cinchomeronsäure bei der Oxydation von 2-Phenyl-7.8-benzo-cinchoninsäure mit Kalium-

CO_2H; CO; N; C_6H_5

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

permanganat in siedender verdünnter Kalilauge (DOEBNER, KUNTZE, *A.* **249**, 123). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 226°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aceton und Äther. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in Alkalien und Ammoniak mit hellgelber Farbe. — Liefert bei der Destillation mit Natronkalk 6-Phenyl-2.3(CO)-benzoylen-pyridin. — $AgC_{19}H_{10}O_3N$. Hellgelbe Flocken. Fast unlöslich in Wasser.

o) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-29}O_3N$.

3-Benzoyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Benzoyl-5.6-benzo-cinchoninsäure („β-Benzoyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{21}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoylbrenztraubensäure, β-Naphthylamin und Formaldehyd auf dem Wasserbad (BORSCHE, *B.* **42**, 4085). — Gelbliches Krystallpulver. — Gibt beim Schmelzen 3-Benzoyl-5.6-benzo-chinolin.

p) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-37}O_3N$.

2-Phenyl-3-benzoyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-3-benzoyl-5.6-benzo-cinchoninsäure („α-Phenyl-β-benzoyl-β-naphthocinchoninsäure") $C_{27}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoylbrenztraubensäure und Benzal-β-naphthylamin in siedendem Alkohol (BORSCHE, *B.* **42**, 4084). — Nadeln (aus Alkohol oder Nitrobenzol). — Gibt beim Schmelzen 2-Phenyl-3-benzoyl-5.6-benzo-chinolin.

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$.

1. **2.4-Dioxo-pyrrolidin-carbonsäure-(3)** $C_5H_5O_4N = \begin{array}{l} OC\text{———}CH\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot NH\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

Amid $C_5H_6O_3N_2 = \begin{array}{l} OC\text{———}CH\cdot CO\cdot NH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Kochen mit 30%iger Kalilauge (BENARY, *B.* **41**, 2406). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 215°. Sehr schwer löslich in Äther, Alkohol und kaltem Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme (B., *B.* **41**, 2405). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

Nitril, 2.4-Dioxo-3-cyan-pyrrolidin $C_5H_4O_2N_2 = \begin{array}{l} OC\text{———}CH\cdot CN \\ H_2C\cdot NH\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus γ-Chlor-α-cyan-acetessigsäure-äthylester durch Einw. von Ammoniak und Natronlauge bei Zimmertemperatur (BENARY, *B.* **41**, 2405). — Körnchen (aus Wasser). Beginnt bei 210° sich unter Bräunung zu zersetzen; schmilzt völlig bei 220—221°. Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $AgC_5H_3O_2N_2$. Nadeln.

1-Äthyl-2.4-dioxo-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Äthyl-2.4-dioxo-3-cyan-pyrrolidin $C_7H_8O_2N_2 = \begin{array}{l} OC\text{————}CH\cdot CN \\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus γ-Chlor-α-cyan-acetessigsäure-äthylester bei der Einw. von Äthylamin-Lösung in Gegenwart von Natronlauge bei Zimmertemperatur (BENARY, *B.* **41**, 2407). — Blättchen (aus Wasser). Beginnt bei 200° sich zu zersetzen und schmilzt völlig bei 228°. Leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol, sehr schwer

in Äther, Petroläther und Benzol. — Reduziert in der Wärme ammoniakalische Silber-Lösung. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $NH_4C_7H_7O_5N_2$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 194—195°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_6H_7O_4N$.

1. ***[2.5-Dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, Tricarballylsäure-α.β-imid*** $C_6H_7O_4N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$.

[2.5-Dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-amid, Tricarballylsäure-α'-amid-α.β-imid $C_6H_8O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Tricarballylsäure-triamid auf 220° (EMERY, *B.* **24**, 600). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Alkohol.

[1-Phenyl-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, Tricarballylsäure-α.β-anil, Tricarballylanilsäure $C_{12}H_{11}O_4N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von α.β-Anhydro-tricarballylsäure (Bd. XVIII, S. 451) mit Anilin (EMERY, *B.* **24**, 599). — Blättchen (aus Wasser). F: 137°. — $AgC_{12}H_{10}O_4N$.

Methylester $C_{13}H_{13}O_4N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung des Anilinsalzes des Tricarballylsäure-monoanilids (Bd. XII, S. 317) (BERTRAM, *B.* **38**, 1620). Durch Reduktion von Aconitanilsäure-methylester (S. 331) mit Aluminium und Essigsäure bei 95° (B., *B.* **38**, 1621). — Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Wasser. Unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_4N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Durch Reduktion von Aconitanilsäure-äthylester (S. 331) mit Aluminium und Essigsäure (BERTRAM, *B.* **38**, 1621). — Nadeln. F: 90°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Propylester $C_{15}H_{17}O_4N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Durch Reduktion von Aconitanilsäure-propylester (S. 331) mit Aluminium und Essigsäure (BERTRAM, *B.* **38**, 1621). — Nadeln. F: ca. 55°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther.

Anilid $C_{18}H_{16}O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol α.β-Anhydro-tricarballylsäure mit 3 Mol Anilin auf ca. 185° (BERTRAM, *B.* **38**, 1622). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

[1-o-Tolyl-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, Tricarballylsäure-α.β-o-tolylimid $C_{13}H_{13}O_4N = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus Tricarballylsäure-mono-o-toluidid (Bd. XII, S. 800) durch Einw. von Acetylchlorid (EMERY, *B.* **24**, 600). — Krystalle (aus Wasser). F: 152°.

[1-Anilino-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-phenylhydrazid, „Tricarballyldiphenylhydrazid" $C_{18}H_{18}O_3N_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Tricarballylsäure mit 2 Mol Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (MANUELLI, DE RIGHI, *G.* **29** II, 152). Beim Kochen der alkoh. Lösung des Phenylhydrazinsalzes der Tricarballylsäure (M., DE R.). — Nadeln. F: 229—230°. Unlöslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, löslich in heißem Eisessig. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Pyrrol. Gibt mit salpetriger Säure ein Dinitrosoderivat $C_{18}H_{16}O_5N_6$ (gelbbraune Krystalle; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin).

[1-Benzoylanilino-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-[β-phenyl-β-benzoyl-hydrazid] $C_{32}H_{26}O_5N_4 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N[N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]\cdot CO \end{array}$.

B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die vorangehende Verbindung in Soda-Lösung (MANUELLI, DE RIGHI, *G.* **29** II, 153). Aus Tricarballylsäure und α-Benzoyl-phenylhydrazin durch Erhitzen auf 135—140° (M., DE R.). — Amorphes Pulver (aus Benzol). F: 140—145°.

2. ***4.5-Dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)*** $C_6H_7O_4N$ = $\overset{OC\text{———}CH_2}{OC\cdot NH\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H}$.

1-Phenyl-4.5-dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{11}O_4N$ = $\overset{OC\text{————}CH_2}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H}$. Zur Konstitution vgl. SIMON, *C. r.* **144**, 140 Anm.; **147**, 126. — *B.* Durch kurzes Kochen des Äthylesters (s. u.) mit überschüssiger Alkalilauge (S., *C. r.* **134**, 1064). — Krystalle. Zersetzt sich bei 132—133°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Reduziert Silbernitrat-Lösung in der Wärme.

Monophenylhydrazon $C_{18}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NC_4H_2(CH_3)(:O)(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren Monophenylhydrazonen des 1-Phenyl-4.5-dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylesters durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge (SIMON, *C. r.* **135**, 631). — Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 151—152°. — Liefert beim Verestern mit Alkohol das höherschmelzende Phenylhydrazon des 1-Phenyl-4.5-dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylesters. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung, die über Grün in Blau übergeht.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_4N$ = $\overset{OC\text{————}CH_2}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. Zur Konstitution vgl. SIMON, *C. r.* **144**, 140 Anm.; **147**, 126. — *B.* Aus 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylimino-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester (s. u.) durch Einw. von konz. Schwefelsäure (S., *C. r.* **134**, 1063). — Prismen (aus Eisessig). F: 139—140°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und siedendem Alkohol, leicht in Pyridin. Unlöslich in verd. kalten Mineralsäuren, unzersetzt löslich in konz. Säuren, Alkalien, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak. — Liefert mit Phenylhydrazin zwei stereoisomere Phenylhydrazone (s. u.), von denen das höherschmelzende in überwiegender Menge entsteht (S., *C. r.* **135**, 630).

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylimino-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{20}O_3N_2$ = $\overset{C_6H_5\cdot N:C\text{————}CH_2}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. Zur Konstitution vgl. SIMON, *C. r.* **144**, 140 Anm.; **147**, 126. — *B.* Bei der Einw. von Anilin auf Brenztraubensäure-äthylester (S., *C. r.* **118**, 1344; *Bl.* [3] **13**, 478; *A. ch.* [7] **9**, 490). — Krystalle. F: 146°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, etwas löslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 1-Phenyl-4.5-dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester (S., *C. r.* **134**, 1063). Liefert mit Phenylhydrazin eine bei 155° und eine bei 119—120° schmelzende Verbindung (S., *Bl.* [3] **13**, 479; *A. ch.* [7] **9**, 492).

1-Phenyl-5 (oder 4)-oxo-4 (oder 5)-phenylhydrazono-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NC_4H_2(CH_3)(:O)(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form bei der Umsetzung von 1-Phenyl-4.5-dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester mit Phenylhydrazin (SIMON, *C. r.* **135**, 630). Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf die niedrigerschmelzende Form (S., *C. r.* **135**, 631). Durch Verestern des Phenylhydrazons der 1-Phenyl-4.5-dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2) (S.). — Gelbliche Krystalle mit 1 H_2O. F: 195—196°. Schwerer löslich in Alkohol und Aceton als die niedrigerschmelzende Form; unlöslich in Wasser, wäßr. Kalilauge und konz. Salzsäure. — Geht beim Erhitzen allmählich in die niedrigerschmelzende Form über. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung, die über Grün in Blau übergeht.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Goldgelbe Nadeln. F: 133° (SIMON, *C. r.* **135**, 630). Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser, wäßr. Kalilauge und konz. Salzsäure. — Geht bei der Einw. von alkoh. Salzsäure in die höherschmelzende Form über. Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie die höherschmelzende Form.

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylimino-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-isoamylester $C_{23}H_{26}O_3N_2$ = $\overset{C_6H_5\cdot N:C\text{————}CH_2}{OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}}$. Zur Konstitution vgl. SIMON, *C. r.* **144**, 140 Anm.; **147**, 126. — *B.* Aus Brenztraubensäure-isoamylester und Anilin (S., *C. r.* **118**, 1344; *Bl.* [3] **13**, 481; *A. ch.* [7] **9**, 496). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126° bis 127°. Löslich in Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylimino-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-allylester $C_{21}H_{20}O_3N_2 =$ $C_6H_5\cdot N:C$———CH_2 / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Zur Konstitution vgl. SIMON, *C. r.* **144**, 140 Anm.; **147**, 126. — *B.* Aus Brenztraubensäure-allylester und Anilin (S., *C. r.* **118**, 1344; *Bl.* [3] **13**, 482; *A. ch.* [7] **9**, 501). — F: 136°.

1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{17}O_4N =$ OC———CH_2 / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. SIMON, *C. r.* **147**, 126. — *B.* Aus 1-p-Tolyl-5-oxo-4-p-tolylimino-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester (s. u.) durch Einw. von konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (S., *C. r.* **134**, 1065; **147**, 125). — Krystalle. F: 152°. Löslich in Alkohol. Löslich in kalten wäßrigen Alkalien. — Gibt mit Phenylhydrazin zwei stereoisomere Monophenylhydrazone (s. u.) (S., *C. r.* **135**, 631). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

1-p-Tolyl-5-oxo-4-p-tolylimino-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{22}H_{24}O_3N_2 =$ $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C$———$CH_2$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. SIMON, *C. r.* **147**, 126. — *B.* Aus Brenztraubensäure-äthylester und p-Toluidin (S., *Bl.* [3] **13**, 480; *A. ch.* [7] **9**, 494). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197° (S., *A. ch.* [7] **9**, 494), 193—194° (S., *C. r.* **147**, 125). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in wäßr. Alkalilaugen (S., *C. r.* **147**, 125). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge 1-p-Tolyl-5-oxo-4-p-tolylimino-2-methyl-pyrrolidin (S., *C. r.* **147**, 126). Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure 1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester (S., *C. r.* **134**, 1065; **147**, 125).

1-p-Tolyl-5(oder 4)-oxo-4(oder 5)-phenylhydrazono-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{21}H_{23}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_2(CH_3)(:O)(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben sehr geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester (SIMON, *C. r.* **135**, 631). — Krystalle mit $1H_2O$. F: 175—176°. Schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form. — Geht beim Erhitzen in die niedrigerschmelzende Form über. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die über Grün in Blau übergeht.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — F: 117—118° (SIMON, *C. r.* **135**, 631). — Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie die höherschmelzende Form.

1-p-Tolyl-5-oxo-4-p-tolylimino-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-isoamylester $C_{25}H_{30}O_3N_2 =$ $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C$———$CH_2$ / $OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Zur Konstitution vgl. SIMON, *C. r.* **147**, 126. — *B.* Aus Brenztraubensäure-isoamylester und p-Toluidin (S., *Bl.* [3] **13**, 481; *A. ch.* [7] **9**, 497). — Krystalle (aus Benzol). F: 140°.

3. ***4.5-Dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)*** $C_6H_7O_4N =$ OC———$CH\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3$.

Äthylester $C_8H_{11}O_4N =$ OC———$CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxalessigester und Acetaldehyd in Gegenwart von Ammoniak in wäßrig-alkoholischer Lösung (SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **12**, 39). — Existiert in Tafeln vom Schmelzpunkt 146° und in Nadeln, die sich bei 132° zersetzen und mit Eisenchlorid eine rote Färbung geben. — $NH_4C_8H_{10}O_4N$. Sintert bei 150°, zersetzt sich bei 160°. Schwer löslich in heißem Wasser. — $Cu(C_8H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser.

3. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{11}O_4N$.

1. ***β-[2.5-Dioxo-4-methyl-pyrrolidyl-(3)]-propionsäure, Pentan-α.γ.δ-tricarbonsäure-γ.δ-imid, Hämotricarbonsäure-imid*** $C_8H_{11}O_4N =$ $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC$———$CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot CO$. *B.* Durch Reduktion des Imids der dreibasischen Hämatinsäure (S. 333) mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad (KÜSTER, *A.* **345**,

51; vgl. a. K., *B.* **35**, 2950). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle. F: 80—83°. — Gibt beim Verseifen mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad hauptsächlich niedrigschmelzende Hämotricarbonsäure neben geringen Mengen hochschmelzender Hämotricarbonsäure (K., *A.* **345**, 54). — $Ag_2C_8H_9O_4N$. Amorphe Masse. — $Ca(C_8H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$.

2. *[2.5-Dioxo-4.4-dimethyl-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, γ-Methyl-butan-α.β.γ-tricarbonsäure-β.γ-imid, α.α-Dimethyl-tricarballylsäure-α.β-imid* $C_8H_{11}O_4N$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC$——$C(CH_3)_2$ / $OC \cdot NH \cdot CO$. *B.* Beim Kochen von α.α-Dimethyl-β-cyan-tricarballylsäure-triäthylester (Bd. II, S. 867) mit 10%iger Salzsäure (HALLER, BLANC, *C. r.* **131**, 21). — Prismen. F: 182—183°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Kalilauge α.α-Dimethyl-tricarballylsäure (Bd. II, S. 827).

4. **[β.γ-Dimethyl-butan-α.β.γ-tricarbonsäure]-imid, Camphoronsäure-imid** $C_9H_{13}O_4N$. Für Camphoronsäure-imid erscheinen drei verschiedene Strukturformeln[1]) möglich:

I. $(HO_2C \cdot CH_2)(CH_3)C$——$C(CH_3)_2$ / $OC \cdot NH \cdot CO$

II. H_2C——$C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ / $OC \cdot NH \cdot CO$

III. $H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2$ / OC——NH——CO

B. Aus dem Ammoniumsalz des Camphoronamidsäure-monoäthylesters (Bd. II, S. 839) durch Kochen mit Kalilauge und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure oder Schwefelsäure (HJELT, *B.* **13**, 798; HESS, *B.* **28**, 2690). Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von Camphoronsäure-diäthylester im Rohr auf 120—130° (HESS, *B.* **28**, 2691) oder beim Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von Anhydrocamphoronsäure (Bd. XVIII, S. 456) in Benzol im Rohr auf 140° (HESS, *B.* **28**, 2692). — Tafeln (aus Alkohol). F: 210—212° (Zers.) (HESS), 212° (HJ.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Ammoniak und Camphoronsäure (HJ.; HESS). — $NH_4C_9H_{12}O_4N$. Tafeln (aus Alkohol). F: 175° (HESS).

[β.γ-Dimethyl-butan-α.β.γ-tricarbonsäure]-amid-imid $C_9H_{14}O_3N_2$ = $(H_2N \cdot OC)(CH_3)_3C_3H_2<\substack{CO \\ CO}>NH$. Ob diese Verbindung das Amid der vorangehenden Verbindung oder das einer der beiden strukturisomeren Formen ist, ist unentschieden. — *B.* In geringer Menge bei 20-stündigem Erhitzen der mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von Camphoronsäure-triäthylester auf 170—190° (HESS, *B.* **28**, 2693). — Krystalle. F: 210—218°.

5. **4.5-Dioxo-2-n-hexyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)** $C_{11}H_{17}O_4N$ = OC——$CH \cdot CO_2H$ / $OC \cdot NH \cdot CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{13}H_{21}O_4N$ = OC——$CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $OC \cdot NH \cdot CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalessigester und Önanthol in Gegenwart von Ammoniak in wäßrig-alkoholischer Lösung (SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **12**, 42). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 128°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Aceton. — $NH_4C_{13}H_{20}O_4N$. Nadeln. F: 146° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser und heißem Alkohol. — $KC_{13}H_{20}O_4N + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. — $AgC_{13}H_{20}O_4N + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_5O_4N$.

1. *4.5-Dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2) (Komenaminsäure)* $C_6H_5O_4N$ = $OC \cdot CO \cdot CH$ / $H_2C \cdot NH \cdot C \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 4.5-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), S. 251.

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurden von GOEBEL, NOYES (*Am. Soc.* **45**, 3064) zwei isomere Camphoronsäure-imide dargestellt.

1-Äthyl-4.5-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2) bezw. 1-Äthyl-5-oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) $C_8H_9O_4N = \begin{array}{l} OC\text{—}CO\text{—}CH \\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HO\cdot C\text{—}CO\text{—}CH \\ HC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$, **Äthylkomenaminsäure.** *B.* Beim Erhitzen von Komensäure (Bd. XVIII, S. 461) mit Äthylamin in wäßr. Lösung im Rohr auf 100° (MENNEL, *J. pr.* [2] **32**, 178). Aus Mekonsäure (Bd. XVIII, S. 503) und Äthylamin (M., *J. pr.* [2] **32**, 179). — Prismen mit $2H_2O$. F: 210° (Zers.). Verwittert an der Luft. — Spaltet beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab unter Bildung von Äthylpyromekonaminsäure (Bd. XXI, S. 405). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 160° 1-Äthyl-3-acetoxy-pyridon-(4). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine violette Färbung.

Äthylester $C_{10}H_{13}O_4N = \begin{array}{l} OC\text{—}CO\text{—}CH \\ H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von Äthylkomenaminsäure in Alkohol (MENNEL, *J. pr.* [2] **32**, 179). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 114—115°. — $2C_{10}H_{13}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{12}O_4N)_2 + H_2O$ (?). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 100°.

1-Phenyl-4.5-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2) bezw. 1-Phenyl-5-oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) $C_{12}H_9O_4N = \begin{array}{l} OC\text{—}CO\text{—}CH \\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HO\cdot C\text{—}CO\text{—}CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$, **Phenylkomenaminsäure.** *B.* Beim Kochen einer wäßr. Lösung von Komensäure mit Anilin (MENNEL, *J. pr.* [2] **32**, 177). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

2. ***4.6-Dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2)*** $C_6H_5O_4N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CO\cdot CH \\ OC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), S. 253.

1-Phenyl-3.5-dichlor-4.6-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2) $C_{12}H_7O_4NCl_2 = \begin{array}{l} ClHC\text{—}CO\text{—}CCl \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Phenyl-3.5.6-trichlor-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (S. 298) beim Erwärmen mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 29). — Nadeln mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). F: 206° (Zers.). Sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Wasser. — Spaltet beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab unter Bildung von 1-Phenyl-3.5-dichlor-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid entsteht 1-Phenyl-3.5-dichlor-4(oder 6)-methoxy-pyridon-(6 oder 4)-carbonsäure-(2)-methylester (S. 370). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 1-Phenyl-3.5-dichlor-4(oder 2)-acetoxy-pyridon-(2 oder 4) (Bd. XXI, S. 577). — $Ag_2C_{12}H_5O_4NCl_2$. Krystalle. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich lichtbeständig.

3. ***2.6-Dioxo-1.2.3.6 (oder 1.2.5.6) tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)*** $C_6H_5O_4N = \begin{array}{l} HC:CH\cdot CH\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$ oder $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH:C\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(3), S. 253.

1-Äthyl-6 (oder 2)-oxo-2 (oder 6)-äthylimino-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{14}O_3N_2 = \begin{array}{l} HC{=}CH\text{—}CH\cdot CO_2H \\ OC\cdot N(C_2H_5)\cdot C:N\cdot C_2H_5 \end{array}$ oder $\begin{array}{l} HC{=}CH\text{—}CH\cdot CO_2H \\ C_2H_5\cdot N:C\cdot N(C_2H_5)\cdot CO \end{array}$ oder $\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH{=}C\cdot CO_2H \\ OC\cdot N(C_2H_5)\cdot C:N\cdot C_2H_5 \end{array}$ oder $\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH{=}C\cdot CO_2H \\ C_2H_5\cdot N:C\cdot N(C_2H_5)\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 1-Äthyl-6-oxo-2-äthylimino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HAUSSMANN, *A.* **285**, 81). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt rasch erhitzt bei 207° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser. — Spaltet beim Schmelzen Kohlendioxyd ab.

4. ***2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)*** $C_6H_5O_4N = \begin{array}{l} HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H \\ HC\cdot NH\cdot CO \end{array}$.

1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-2.4-dioxo-3-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, Ricininsäure $C_7H_6O_2N_2$ = HC——CO——CH·CN / HC·N(CH₃)·CO bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, KOLLER, *B.* **56** [1923], 880. — *B.* Durch Verseifen von Ricinin (S. 371) mit wäßr. Alkali (SOAVE, *Ann. di Chim. e di Farmacol.* **21** [1895], 58) oder mit alkoh. Kalilauge (MAQUENNE, PHILIPPE, *C. r.* **138**, 506; *Bl.* [3] **31**, 468). — Nadeln (aus Wasser). F: 295° (S.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 100 Tln. siedendem Wasser (M., PH.). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° in 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, Kohlendioxyd und Ammoniak (M., PH., *Bl.* [3] **31**, 469; **33**, 107; *C. r.* **139**, 842; vgl. SP., TSCHELNITZ, *M.* **42** [1921], 254).

5. ***2.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4) (Citrazinsäure)*** $C_6H_5O_4N$ = H₂C·C(CO₂H):CH / OC——NH——CO ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(4), S. 254.

3.3.5-Trichlor-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4), Trichlorcitrazinsäure $C_6H_2O_4NCl_3$ = Cl₂C·C(CO₂H):CCl / OC——NH——CO bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Citrazinsäure in Wasser unterhalb 50° (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* **63**, 1041). — Gelbliche Krystalle mit $1H_2O$. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung rote Tafeln der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_4N_5Cl$ [Phenylhydrazinsalz der 5-Chlor-2.6-dioxo-3-phenylhydrazono-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4) ?].

Amid $C_6H_3O_3N_2Cl_3$ = Cl₂C·C(CO·NH₂):CCl / OC——NH——CO. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von Citrazinsäure-amid (RUHEMANN, *B.* **20**, 3371). — Krystalle. Löst sich leicht in Natronlauge. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd; entwickelt beim Erhitzen mit Alkali Ammoniak (R., *B.* **20**, 3371). Liefert beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische wäßrig-alkoholische Lösung das Ammoniumsalz des 5.5-Dichlor-3-oxy-2.6-dioxo-piperidin-carbonsäure-(4)-amids (R., ORTON, *B.* **27**, 3450). Gibt mit Anilin in Alkohol 2.6-Dioxo-3.5-bis-phenylimino-piperidin-carbonsäure-(4)-amid (S. 360) (R., *B.* **21**, 1248; R., ALLHUSEN, *B.* **27**, 579). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Alkohol entsteht 3-Benzolazo-5-chlor-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(4)-amid (Syst. No. 3448) (R., A.).

3.3.5-Tribrom-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4), Tribromcitrazinsäure $C_6H_2O_4NBr_3$ = Br₂C·C(CO₂H):CBr / OC——NH——CO bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Citrazinsäure und Brom in warmer essigsaurer Lösung (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* **63**, 1042). — Krystalle mit $1H_2O$. Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter Luft langsam, in Lösung schnell.

Amid $C_6H_3O_3N_2Br_3$ = Br₂C·C(CO·NH₂):CBr / OC——NH——CO. *B.* Aus Citrazinsäure-amid und Brom in konz. Salzsäure (RUHEMANN, *B.* **20**, 3369). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Ammoniak und Kalilauge. — Zersetzt sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit allmählich, schneller beim Kochen mit Wasser.

6. ***[2.5-Dioxo-pyrrolinyl-(3)]-essigsäure*** oder ***[2.5-Dioxo-pyrrolidyliden-(3)]-essigsäure*** $C_6H_5O_4N$ = HC═══C·CH₂·CO₂H / OC·NH·CO oder H₂C——C:CH·CO₂H / OC·NH·CO, ***Aconitsäure-imid, Aconitimidsäure.*** *B.* Aus β-Anilino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-imid (Syst. No. 3442) oder der entsprechenden m-Toluidino- oder p-Phenetidino-Verbindung durch Kochen mit verd. Salzsäure (SCHROETER, *B.* **38**, 3184, 3188, 3189). Aus [3-Benzoyloxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-äthylester durch Behandeln mit Natronlauge (SCH., *B.* **38**, 3201). — Krystallwasserhaltige(?) Krystalle (aus Wasser). F: 191° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Essigester und Wasser. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge Aconitsäure. — $Ag_2C_6H_3O_4N$. Niederschlag.

[1-Phenyl-2.5-dioxo-pyrrolinyl-(3)]-essigsäure oder **[1-Phenyl-2.5-dioxo-pyrrolidyliden (3)]-essigsäure** $C_{12}H_9O_4N$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=}C\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}H_2C{-\!-}C{:}CH\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$, **Aconitsäure-anil, Aconitanilsäure.** *B.* Durch Behandeln von Citranilsäure (S. 374) mit Phosphorpentachlorid und Zersetzen des Produkts mit Wasser (PEBAL, *A.* **98**, 83; vgl. NAU, BROWN, BAILEY, *Am. Soc.* **47** [1925], 2599, 2605). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189° (N., BR., B.). Leicht löslich in Essigester, löslich in siedendem Wasser, schwer in Äther und Benzol (N., BR., B.). — Gibt mit verd. Kalilauge vorübergehend eine gelbe Färbung (N., BR., B.).

Methylester $C_{13}H_{11}O_4N$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=}C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}H_2C{-\!-}C{:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung des Anilinsalzes des Aconitsäure-monoanilids (Bd. XII, S. 318) (BERTRAM, *B.* **38**, 1617; vgl. NAU, BROWN, BAILEY, *Am. Soc.* **47** [1925], 2605). Aus Aconitanilsäure und methylalkoholischer Salzsäure (N., BR., BAI.). — Blättchen (aus Wasser oder Äther), Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (N., BR., BAI.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther und Wasser (BERT.). Gibt mit Alkali eine rote, violett fluorescierende Lösung, die infolge Verseifung bald farblos wird (BERT.). Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumpulver und Essigsäure bei 95° Tricarballylanilsäure-methylester (S. 325) (BERT.).

Äthylester $C_{14}H_{13}O_4N$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=}C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}H_2C{-\!-}C{:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung des Anilinsalzes des Aconitsäure-monoanilids (Bd. XII, S. 318) (BERTRAM, *B.* **38**, 1618; vgl. NAU, BROWN, BAILEY, *Am. Soc.* **47** [1925], 2605). Aus Aconitanilsäure und alkoh. Salzsäure (N., BR., BAI.). Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Citranilsäure-äthylester (N., BR., BAI.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 123° (N., BR., BAI.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (BERT.).

Propylester $C_{15}H_{15}O_4N$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=}C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}H_2C{-\!-}C{:}CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. Nadeln. F: 106° (BERTRAM, *B.* **38**, 1619). Leicht löslich in Benzol.

Anilid $C_{18}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=}C\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}H_2C{-\!-}C{:}CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus Aconitsäure durch Erhitzen mit 3 Mol Anilin auf 140° (PEBAL, *A.* **98**, 81) oder in geringer Menge beim Kochen mit 2 Mol Anilin in wäßr. Lösung (MICHAEL, *Am.* **9**, 192). Aus Citronensäure durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Einw. von Anilin auf das Reaktionsprodukt (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* **55**, 238; vgl. P., *A.* **98**, 79). Durch Einw. von Anilin auf das Reaktionsprodukt aus Citranilsäure und Phosphorpentachlorid (P., *A.* **98**, 86). Durch Erhitzen von α.β-Anhydro-aconitsäure (Bd. XVIII, S. 463) mit 3 Mol Anilin (BERTRAM, *B.* **38**, 1619). — Gelbliche Nadeln. F: 250° bis 252° (M.), ca. 255° (BERT.). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol (M.; SK., R.). — Einw. von Alkali: SK., R.; vgl. NAU, BROWN, BAILEY, *Am. Soc.* **47** [1925], 2599.

[1-o-Tolyl-2.5-dioxo-pyrrolinyl-(3)]-essigsäure-o-toluidid oder **[1-o-Tolyl-2.5-dioxo-pyrrolidyliden-(3)]-essigsäure-o-toluidid** $C_{20}H_{18}O_3N_2$ = $\begin{array}{l}HC{=\!=}C\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\end{array}$ oder $\begin{array}{l}H_2C{-\!-}C{:}CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\end{array}$, **Aconitsäure-o-toluidid-o-tolylimid.** *B.* Durch Einw. von o-Toluidin auf das Reaktionsprodukt aus Citronensäure und Phosphorpentachlorid (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* **55**, 239). — Gelbe Krystalle. F: 214°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol.

[1-Benzyl-2.5-dioxo-pyrrolidyliden-(3)]-bromessigsäure(?), γ-Brom-aconitsäure-α.β-benzylimid (?) $C_{13}H_{10}O_4NBr$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{———————}C:CBr\cdot CO_2H \\ OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO \end{array}$ (?). *B.* In geringer Menge aus Citronensäure-α.β-benzylimid (S. 375) durch Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom auf 230°, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Brom in der Wärme und folgende Abspaltung von Bromwasserstoff (GIUSTINIANI, *G.* **24** I, 229). — Fest.

2. Oxo-carbonsäuren $C_7H_7O_4N$.

1. ***4.6-Dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)*** $C_7H_7O_4N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\cdot CO\cdot CH \\ OC\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(5), S. 258.

4.6-Dioximino-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester $C_9H_{13}O_4N_3$ = $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH \\ HO\cdot N:C\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 4.6-Bis-hydroxylamino-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester, Syst. No. 3446.

2. ***2.6-Dioxo-4-methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)*** $C_7H_7O_4N$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3):C\cdot CO_2H \\ OC\text{—}NH\text{—}CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3), S. 258.

Nitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, β-Methyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid $C_7H_6O_2N_2$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3):C\cdot CN \\ OC\text{—}NH\text{—}CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, S. 258.

2.6-Dioxo-1.4-dimethyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 2.6-Dioxo-1.4-dimethyl-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, β-Methyl-γ-cyan-glutaconsäure-methylimid $C_8H_8O_2N_2$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3):C\cdot CN \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetessigester, Cyanessigester und Methylamin (GUARESCHI, *C.* 1896 I, 602). — F: ca. 285° (G.). Einfluß auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers: TORRESE, *C.* 1907 I, 875. — Gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung (G.). — $AgC_8H_7O_2N_2$ (G.).

1-Äthyl-2.6-dioxo-4-methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Äthyl-2.6-dioxo-4-methyl-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, β-Methyl-γ-cyan-glutaconsäure-äthylimid $C_9H_{10}O_2N_2$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{=}C\cdot CN \\ OC\cdot N(C_2H_5)\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetessigester, Cyanessigester und Äthylamin (GUARESCHI, *C.* 1896 I, 602). — F: gegen 242°.

1-Allyl-2.6-dioxo-4-methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Allyl-2.6-dioxo-4-methyl-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, β-Methyl-γ-cyan-glutaconsäure-allylimid $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $\begin{array}{l} H_2C\text{———}C(CH_3)\text{====}C\cdot CN \\ OC\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetessigester, Cyanessigester und Allylamin (GUARESCHI, *C.* 1896 I, 603). — F: 222°.

3. Oxo-carbonsäuren $C_8H_9O_4N$.

1. ***2.6-Dioxo-3.4-dimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)*** $C_8H_9O_4N$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3):C\cdot CO_2H \\ OC\text{—}NH\text{—}CO \end{array}$.

Nitril, 2.6-Dioxo-3.4-dimethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, α.β-Dimethyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid $C_8H_8O_2N_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3):C\cdot CN \\ OC\text{—}NH\text{—}CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, S. 260.

2.6-Dioxo-1.3.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril, 2.6-Dioxo-1.3.4-trimethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, α.β-Dimethyl-γ-cyan-glutaconsäure-methylimid $C_9H_{10}O_2N_2$ = $\begin{array}{c} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3):C\cdot CN \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Methyl-acetessigester, Cyanessigester und Methylamin (GUARESCHI, *C.* **1896** I, 603). — F: 264—265° (G.). Einfluß auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers: TORRESE, *C.* **1907** I, 875. — Wird durch Eisenchlorid zu einer bei 235° schmelzenden Verbindung oxydiert (G.).

2. ***β-[2.5-Dioxo-4-methyl-pyrrolinyl-(3)]-propionsäure, γ-Amylen-α.γ.δ-tricarbonsäure-γ.δ-imid, Imid der dreibasischen Hämatinsäure, Biliverdinsäure*** $C_8H_9O_4N$ = $\begin{array}{c} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$. Zur Konstitution vgl. KÜSTER, *B.* **33**, 3022; **35**, 2948; *A.* **315**, 180; **345**, 2. — Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Äther und kryoskopisch in Phenol bestimmt (KÜ., *A.* **315**, 187, 188). — *B.* Bei der Oxydation von Hämatin (KÜ., *B.* **29**, 823; **32**, 679; *H.* **28**, 5, 16; *A.* **315**, 186), von Hämatoporphyrin (KÜ., *B.* **30**, 106; **32**, 679; *H.* **28**, 8; KÜ., KÖLLE, *H.* **28**, 35), von Bilirubin bezw. Biliverdin (KÜ., *B.* **30**, 1833; **32**, 678; **35**, 1271; *H.* **26**, 324, 329) mit Natriumdichromat und Essigsäure. Durch Oxydation von Hämatoporphyrin mit Chromschwefelsäure (KÜ., *H.* **61**, 174). Aus dem Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. XVIII, S. 464) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100—110° (KÜ., *B.* **33**, 3022; *A.* **315**, 206). — Nadeln (aus Wasser), monoklin-prismatische (WÜLFING) Krystalle (aus Äther). F: 113,5—114,5° (KÜ., *A.* **315**, 189). In der Wärme sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform; bei Zimmertemperatur lösen 100 Tle. Wasser ca. 4 Tle., 100 Tle. Äther ca. 6 Tle. Imid (KÜ., *A.* **315**, 189; KÜ., KÖ., *H.* **28**, 36). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: KÜ., *A.* **315**, 189; vgl. KÜ., *B.* **35**, 1272 Anm. 2.

Biliverdinsäure liefert bei der trocknen Destillation Methyläthylmaleinsäure-imid (Bd. XXI, S. 413) (KÜSTER, *A.* **345**, 23). Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid die beiden stereoisomeren Formen der Hämotricarbonsäure (Bd. II, S. 825) (KÜ., *A.* **345**, 50), bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad Pentan-α.γ.δ-tricarbonsäure-γ.δ-imid (S. 327) (KÜ., *B.* **35**, 2950; *A.* **345**, 51). Liefert beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure sowie beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 130° das Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. XVIII, S. 464) (KÜ., *A.* **315**, 195, 196; *H.* **54**, 506 Anm. 1, 514); dieses entsteht auch beim Erwärmen des Imids mit Natronlauge (KÜ., *B.* **32**, 679; KÜ., KÖLLE, *H.* **28**, 36), Soda-Lösung, Magnesiumhydroxyd (KÜ., *A.* **315**, 194, 195) oder Barytwasser (KÜ., *H.* **54**, 515) sowie beim Kochen mit wäßr. Ammoniak (KÜ., *A.* **315**, 195) und folgenden Ansäuern. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 130° entsteht Methyläthylmaleinsäure-imid (KÜ., *B.* **33**, 3023; *A.* **315**, 207; **345**, 20). Bei der Einw. von 3 Mol Silbernitrat auf eine mit Ammoniak neutralisierte alkoholische Lösung der Säure bei Zimmertemperatur bildet sich das Disilbersalz des Monoamids der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. II, S. 855) (KÜ., *H.* **54**, 513). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz $Ag_2C_8H_7O_4N$ (s. u.) entsteht neben dem Methylester (s. u.) ein Produkt, das beim Kochen mit Natronlauge Methylamin abspaltet (KÜ., *A.* **315**, 193; *H.* **54**, 530). — $NH_4C_8H_8O_4N$. Nadeln. Zersetzt sich im Kapillar-Rohr bei 170° (KÜ., *A.* **315**, 190). — $KC_8H_8O_4N$. Nadeln (aus 90%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 212° (KÜ., *H.* **54**, 510). — $AgC_8H_8O_4N$. Nadeln (KÜ., *A.* **315**, 192). — $Ag_2C_8H_7O_4N$. Amorph. Löslich in Alkohol (KÜ., *B.* **30**, 1834; *A.* **315**, 193; vgl. KÜ., *H.* **54**, 512). — $Ca(C_8H_8O_4N)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (KÜ., *B.* **32**, 681; *H.* **26**, 331; vgl. KÜ., *A.* **315**, 190). Leicht löslich in heißem Wasser. — $Zn(C_8H_8O_4N)_2$. Monoklin prismatisch (WÜLFING, *A.* **315**, 191). Schwer löslich in kaltem Wasser (KÜ., *A.* **315**, 191). — $Cd(C_8H_8O_4N)_2$. Nadeln (aus Wasser) (KÜ., *A.* **315**, 191; *H.* **26**, 332). Leicht löslich in heißem Wasser. — Bleisalze: KÜ., *H.* **54**, 511.

Methylester $C_9H_{11}O_4N$ = $\begin{array}{c} CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz des Imids der dreibasischen Hämatinsäure $Ag_2C_8H_7O_4N$ beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol oder heißem Benzol (KÜSTER, *H.* **54**, 530). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes des Monomethylesters oder des Monomethylester-monoamids der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. II, S. 854) (K.). — Krystalle (aus Wasser oder Chloroform). F: 64°. Kp_{10}: 170° bis 172°.

Äthylester $C_{10}H_{13}O_4N$ = $\begin{array}{c} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus dem Silbersalz des Imids der dreibasischen Hämatinsäure $Ag_2C_8H_7O_4N$ durch Kochen mit Äthylbromid

in Benzol (KÜSTER, *H.* **54**, 533). Aus dem Imid der dreibasischen Hämatinsäure durch Erwärmen mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (K., *H.* **54**, 535). Bei der Destillation des Ammoniumsalzes des Monoäthylester-monoamids der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. II, S. 855) unter vermindertem Druck (K., *H.* **54**, 533). — Zähes Öl. Kp_{10}: 195°; Kp_{16}: 205°. — Liefert bei der Einw. von Ammoniak das Ammoniumsalz des Monoäthylester-monoamids der dreibasischen Hämatinsäure und geringe Mengen des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure. Gibt beim Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad das Imid der dreibasischen Hämatinsäure.

β-[1-Phenyl-2.5-dioxo-4-methyl-pyrrolinyl-(3)]-propionsäure, γ-Amylen-α.γ.δ-tricarbonsäure-γ.δ-anil, Anil der dreibasischen Hämatinsäure $C_{14}H_{13}O_4N$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \overset{}{=} C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$. *B.* Durch Kochen des Monoanilids der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. XII, S. 318) mit Wasser (KÜSTER, *H.* **54**, 544). Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) mit 2%iger Natronlauge oder 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (K., *H.* **54**, 547). — Nadeln (aus Wasser). F: 120°. Leicht löslich in Äther.

Methylester $C_{15}H_{15}O_4N$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C = C \cdot CH_3$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$. *B.* Bei 3-tägigem Kochen des Methylesters der dreibasischen Hämatinsäure mit Anilin in Benzol (KÜSTER, *H.* **54**, 545). — Prismen (aus Äther). F: 47—48°. — Gibt bei der Verseifung mit 10%iger Natronlauge dreibasische Hämatinsäure, beim Erwärmen mit 2%iger Natronlauge oder 10%iger Schwefelsäure das Anil der dreibasischen Hämatinsäure.

4. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{11}O_4N$.

1. ***2.6-Dioxo-3-methyl-4-äthyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)*** $C_9H_{11}O_4N$ = $CH_3 \cdot HC \cdot C(C_2H_5) : C \cdot CO_2H$ / $OC—NH—CO$.

Nitril, 2.6-Dioxo-3-methyl-4-äthyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, α-Methyl-β-äthyl-γ-cyan-glutaconsäure-imid $C_9H_{10}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot HC \cdot C(C_2H_5) : C \cdot CN$ / $OC—NH—CO$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-5-methyl-4-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, S. 261.

2.6-Dioxo-1.3-dimethyl-4-äthyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-nitril, 2.6-Dioxo-1.3-dimethyl-4-äthyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, α-Methyl-β-äthyl-γ-cyan-glutaconsäure-methylimid $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot HC \cdot C(C_2H_5) : C \cdot CN$ / $OC \cdot N(CH_3) \cdot CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus α-Propionyl-propionsäure-äthylester bei der aufeinanderfolgenden Einw. von Methylamin und Cyanessigester in wäßr. Lösung (SABBATANI, *C.* **1897** I, 905). — F: 198° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — **Methylaminsalz** $CH_5N + C_{10}H_{12}O_2N_2$ (bei 100°). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2. ***Nortropanon-(3)-oxalylsäure-(2)*** $C_9H_{11}O_4N$, Formel I.

Tropanon-(3)-oxalylsäure-(2), „Tropinonoxalsäure" $C_{10}H_{13}O_4N$, Formel II. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit konz. Salzsäure (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 2712).

I. $H_2C—CH—CH \cdot CO \cdot CO_2H$ / | NH CO / $H_2C—CH—CH_2$

II. $H_2C—CH—CH \cdot CO \cdot CO_2H$ / | $N \cdot CH_3$ CO / $H_2C—CH—CH_2$

— $C_{10}H_{13}O_4N + HCl$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 194° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Äthylester $C_{12}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_9O \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tropinon (Bd. XXI, S. 258) und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat-Lösung (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 2710). — Tafeln (aus Alkohol). F: 169,5° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol, schwer in heißem Alkohol, sehr schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther. — Liefert bei der Einw. von Amylnitrit und Chlorwasserstoff in Eisessig gelbe Krystalle, die an der Luft oder beim Behandeln mit Wasser in Isonitrosotropinonoxalsäure (S. 348)

übergehen. Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelrote Färbung. — $2C_{12}H_{17}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Rote Blättchen. F: 194—195° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Tropinonchloroplatinat.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_4N$.

1. α.γ-Dioxo-γ-[α-pyrryl]-buttersäure, [Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure $C_8H_7O_4N = \begin{matrix} HC\!\!-\!\!\!-\!\!-CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H \end{matrix}$.

γ-Oxo-α-phenylimino-γ-[α-pyrryl]-buttersäure, [Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure-α-anil $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NC_4H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von γ-Oxo-α-phenylimino-γ-[α-pyrryl]-buttersäure-äthylester oder des Anhydrids der γ-Oxo-α-phenylimino-γ-[α-pyrryl]-buttersäure (Bd. XXI, S. 564) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ANGELI, *B.* **23**, 2157). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzol). F: 179° (Zers.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. — Über Metallsalze vgl. A.

[Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = NC_4H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Kondensation von 2-Acetyl-pyrrol mit Oxalsäurediäthylester in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (ANGELI, *B.* **23**, 1794). —. Gelbliche Blättchen (aus Benzol). F: 123° (A., *B.* **23**, 1794). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, sehr schwer in Petroläther; die Lösung in Benzol fluoresciert schwach grün (A., *B.* **23**, 1794). — Liefert bei der Einw. von kalter Alkalilauge 2-Acetyl-pyrrol und Oxalsäure; geht beim Behandeln mit Ammoniak oder Alkalicarbonat-Lösung in das Anhydrid der [Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure über (A., *B.* **23**, 1794). Reagiert mit Hydroxylamin-hydrochlorid beim Erwärmen in essigsaurer Lösung unter Bildung von 5-α-Pyrryl-isoxazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 4588) (A., *B.* **23**, 1796, 2158; vgl. SALVATORI, *G.* **21** II, 290; BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* **36**, 2696). Gibt beim Erwärmen mit Anilin in Essigsäure γ-Oxo-α-phenylimino-γ-[α-pyrryl]-buttersäure-äthylester und das Anhydrid der γ-Oxo-α-phenylimino-γ-[α-pyrryl]-buttersäure (A., *B.* **23**, 2156). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad erhält man 1-Phenyl-5-α-pyrryl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3902) (A., *B.* **23**, 2159; vgl. SALVATORI, *G.* **21** II, 290). — [Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine intensiv grüne Färbung (A., *B.* **23**, 1794).

γ-Oxo-α-phenylimino-γ-[α-pyrryl]-buttersäure-äthylester, α-Anil des [Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylesters $C_{16}H_{16}O_3N_2 = NC_4H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Anilin in essigsaurer Lösung (ANGELI, *B.* **23**, 2156). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°. — Wird durch kalte wäßrig-alkoholische Kalilauge zu [Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure-α-anil verseift. Gibt beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak das Anhydrid der γ-Oxo-α-phenylimino-γ-[α-pyrryl]-buttersäure. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

2. 6.5¹-Dioxo-2.4-dimethyl-5-äthyl-1.6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{11}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C:C(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H \\ OC\!-\!NH\!-\!C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

1.2.4-Trimethyl-5-acetyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester („Methyldicarbokollidyliumdehydrid") $C_{13}H_{17}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C:C(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. MUMM, HINGST, *B.* **56** [1923], 2307; M., *A.* **443** [1925], 279. — *B.* Beim Behandeln von 2.4.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester-jodmethylat (S. 165) mit konz. Kalilauge (HANTZSCH, *B.* **17**, 1022). — Nadeln (aus Wasser oder Äther). F: 92°; krystallisiert aus Ligroin zuweilen in Krystallen vom Schmelzpunkt 81—82° (HA.). Destilliert oberhalb 360° fast unzersetzt; mit Wasserdampf nicht flüchtig; äußerst leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin; löslich in Salzsäure (HA.). Reagiert neutral (HA.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150—180° oder mit konz. Salzsäure auf 160—180° 1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6) (Bd. XXI, S. 274) (HA.). Absorbiert Chlorwasserstoff; beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom entsteht 1.2.4-Trimethyl-5-acetyl-pyridon-(6) (Bd. XXI, S. 426) (HA.). Liefert mit Quecksilberchlorid eine in Nadeln krystallisierende Verbindung (HA.).

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_9H_5O_4N$.

1. *1.3-Dioxo-4-aza-hydrinden-carbonsäure-(2)*[1] $C_9H_5O_4N$, Formel I.

I. $C_5H_3N<(CO)(CO)>CH\cdot CO_2H$ II. $C_5H_3N<(CO)(CO)>CH\cdot CO_2\cdot CH_3$

1.3-Dioxo-4-aza-hydrinden-carbonsäure-(2)-methylester[1] („Pyrindandioncarbonsäuremethylester") $C_{10}H_7O_4N$, Formel II. *B.* Durch Erwärmen von Chinolinsäuredimethylester mit Essigsäuremethylester und Natrium auf 60—80° (Bittner, *B.* **35**, 1412). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). — Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit starker Essigsäure, am besten im Rohr, auf 100° Anhydro-bis-pyrindandion (Syst. No. 3623). Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wäßr. Lösung erhält man das Monoxim (s. u.). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (aus Methanol). Verharzt an der Luft. — $Ba(C_{10}H_6O_4N)_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

Monoxim $C_{10}H_8O_4N_2 = NC_5H_3<(CO)(C(:N\cdot OH))>CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in wäßr. Lösung (Bittner, *B.* **35**, 1413). — Gelbe Nadeln (aus Wasser).

2. *2.3-Dioxo-indolin-carbonsäure-(4)* bezw. *2-Oxy-3-oxo-indolenin-carbonsäure-(4)* $C_9H_5O_4N$, Formel III bezw. IV, *Isatin-carbonsäure-(4)*. *B.* Durch Oxydation von 1-Nitro-naphthalin mit siedender wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung und Behandlung des Reaktionsgemisches mit Ferrosulfat (Friedlaender, Weisberg, *B.* **28**, 1642). — Ziegelrote Krystalle (aus Nitrobenzol).

III. $HO_2C\cdot C_6H_3<(CO)(NH)>CO$ IV. $HO_2C\cdot C_6H_3<(CO)(N)>C\cdot OH$

Färbt sich oberhalb 200° braun und zersetzt sich bei ca. 260°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, Eisessig, Essigester und Äther, sehr schwer in Ligroin und aromatischen Kohlenwasserstoffen. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Reduzieren des erhaltenen Chlorids mit Jodwasserstoffsäure Indigo-dicarbonsäure-(4.4′). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. Gibt beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol eine blaue Lösung, die auf Zusatz von Wasser violettblaue Flocken abscheidet. Die wäßr. Lösung des Bariumsalzes gibt mit Barytwasser eine intensiv kirschrote Färbung, die beim Erwärmen in Blaßgelb übergeht. — $Ba(C_9H_4O_4N)_2$ (bei 100°). Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

3. *1.3-Dioxo-isoindolin-carbonsäure-(4), Hemimellitsäure-imid* $C_9H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in Anhydrohemimellitsäure (Bd. XVIII, S. 468) bei 200—220° (Graebe, Leonhardt, *A.* **290**, 228). — Nadeln (aus Wasser). F: 247° (korr.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig. — Geht beim Kochen mit Alkalilauge oder Alkalicarbonat-Lösung in Hemimellitsäure über. — $Ag_2C_9H_3O_4N$ (bei 100°). Niederschlag. — $CaC_9H_3O_4N + 1,5H_2O$. Blättchen.

$HO_2C\cdot C_6H_3<(CO)(CO)>NH$

[4.6-Dichlor-hemimellitsäure]-imid $C_9H_3O_4NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzene Anhydro-[4.6-dichlor-hemimellitsäure] (Bd. XVIII, S. 468) (Crossley, Hills, *Soc.* **89**, 885). — Krystalle (aus Wasser). F: 253—254°.

$HO_2C\cdot C_6HCl_2<(CO)(CO)>NH$

2. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_9O_4N$.

1. *4.5-Dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)* bezw. *4-Oxy-5-oxo-2-phenyl-Δ³-pyrrolin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-2-phenyl-Δ³-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)* $C_{11}H_9O_4N$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen.

V. $OC—CH\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$ VI. $HO\cdot C=C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$

Äthylester $C_{13}H_{13}O_4N = $ $OC—CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Oxalessigester unter Zusatz von wäßrig-alkoholischem Ammoniak (Simon, Conduché, *C. r.* **138**, 977; *A. ch.* [8] **12**, 20). — Blättchen (aus Aceton), Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 185° (Zers.; bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in heißem Alkohol und

[1] Über den Gebrauch des Präfixes „Aza" vgl. Stelzner, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

Aceton, schwer in Chloroform und kaltem Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. In der Kälte leicht löslich in konz. Salzsäure, konz. Schwefelsäure und Eisessig; scheidet sich aus diesen Lösungen beim Verdünnen unverändert wieder ab. Läßt sich mit Alkalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein titrieren. — Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin in alkoh. Lösung das Monoxim (s. u.); mit Phenylhydrazin in Alkohol erhält man das Monophenylhydrazon (s. u.). — Beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat entsteht eine blaue Lösung. Gibt mit Eisenchlorid in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine rote Färbung. — $NH_4C_{13}H_{12}O_4N$. Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 175°. Unlöslich in Alkohol. 1,5 Tle. lösen sich in ca. 100 Tln. kaltem Wasser. — $KC_{13}H_{12}O_4N$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 270°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $AgC_{13}H_{12}O_4N$. Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 200°. Unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak. — $Cu(C_{13}H_{12}O_4N)_2 + 2C_2H_4O_2$. Grüne Krystalle. Gibt die Krystallessigsäure bei längerem Erhitzen auf 150° ab und bleibt dann bis 200° unverändert. Unlöslich in siedendem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln, löslich in kaltem Eisessig. Löslich in Ammoniak und Salpetersäure. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{13}H_{13}O_4N$. Krystalle. F: 160°. Gibt das Anilin bei 120—130° allmählich ab. Bei höherer Temperatur tritt langsam weitergehende Zersetzung ein. — p-Toluidinsalz. Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 173°.

5-Oxo-4-oximino-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{14}O_4N_2$ =
HO·N:C——CH·CO₂·C₂H₅ / OC·NH·CH·C₆H₅ $\begin{matrix} HO\cdot N:C & — & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot NH & \cdot & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Hydroxylamin in Alkohol (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* 138, 979; *A. ch.* [8] 12, 23). — Krystalle mit $1H_2O$. F: 100°. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 150°. Leicht löslich in Alkohol. — Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{19}O_3N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C & — & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot NH & \cdot & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 4.5-Dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester und Phenylhydrazin in Alkohol (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* 138, 979; *A. ch.* [8] 12, 23). — Hellgelbe Krystalle. F: 172—173°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die über Grün und Braun in Dunkelrot übergeht.

1-Methyl-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{15}O_4N$ = $\begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(CH_3) & \cdot & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Methylaminsalz entsteht aus äquimolekularen Mengen Oxalessigester und Benzaldehyd und überschüssigem Methylamin durch Erwärmen in wäßrig-alkoholischer Lösung; man zersetzt es mit Essigsäure (SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] 12, 44). — Nadeln. Zersetzt sich bei 162°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung. — Methylaminsalz $CH_5N + C_{14}H_{15}O_4N$. Hygroskopische Prismen. Zersetzt sich bei 155°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther.

1-Allyl-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{16}H_{17}O_4N$ = $\begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2) & \cdot & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Allylaminsalz entsteht aus 1 Mol Oxalessigester, 1 Mol Benzaldehyd und 2 Mol Allylamin in Alkohol; man zersetzt es mit Essigsäure (SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] 12, 46). — Nadeln (aus Alkohol oder wäßr. Aceton). Zersetzt sich bei 146°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung. — Allylaminsalz. Prismen. Zersetzt sich bei 142°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{17}O_4N$ = $\begin{matrix} OC & — & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5) & \cdot & CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Oxalessigester, Anilin und Benzaldehyd oder Oxalessigester und Benzalanilin ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (SCHIFF, BERTINI, *B.* 30, 602, 603; vgl. SCH., GIGLI, *B.* 31, 1307) oder in alkoholischer oder ätherischer Lösung (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* 139, 211; *A. ch.* [8] 12, 49). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171° (SCH., B.), 173° (SI., C.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Äther, kaltem Benzol und kaltem Alkohol, leichter in Eisessig; unverändert löslich in konz. Mineralsäuren (SI., C.). — Reagiert mit Hydroxylamin unter Bildung zweier isomerer Monoxime (S. 338) (SCH., B.). Gibt mit 1 Mol Phenylhydrazin ein Monophenylhydrazon (S. 338) (SI., C.). — Mit Eisenchlorid entsteht eine purpurrote Färbung (SCH., B.; SI., C.), mit Chromschwefelsäure eine violettbraune Färbung (SI., C.). — $NaC_{19}H_{16}O_4N$. Unlöslich in Alkohol (SCH., B.). — $KC_{19}H_{16}O_4N + 3,5H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 40° (SI., C.). Gibt das Krystallwasser im Vakuum bei Zimmertemperatur ab. Schwer löslich in kaltem

Wasser, leichter in Alkohol. — $Cu(C_{19}H_{16}O_4N)_2$. Grüne Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 180° unter Braunfärbung (SI., C.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Eisessig und Chloroform. — $AgC_{19}H_{16}O_4N$. Niederschlag. Zersetzt sich bei 140° (SI., C.). Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren am Licht. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{19}H_{16}O_4N)_2$. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 300° (SI., C.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

1-[3-Nitro-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{16}O_6N_2 = \begin{array}{l} OC\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von Oxalessigester mit Benzaldehyd und 3-Nitro-anilin (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 604). — Gelblich. F: 199—200°.

5-Oxo-4-oximino-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{18}O_4N_2 = \begin{array}{l} HO\cdot N:C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$.

a) Oxim vom Schmelzpunkt 110°. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester, Hydroxylamin-hydrochlorid und wasserfreier Soda mit Alkohol (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 603). — Niederschlag (aus Benzol + Ligroin). F: 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

b) Oxim vom Schmelzpunkt 224°. *B.* Durch Einw. von Hydroxylamin auf 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester in warmer wäßrig-alkoholischer Lösung (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 603). — F: 224°. Unlöslich in Äther.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{25}H_{23}O_3N_3 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester und Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **139**, 212; *A. ch.* [8] **12**, 55). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°.

1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{20}H_{19}O_4N = \begin{array}{l} OC\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Durch Einw. von Oxalessigester auf Benzal-p-toluidin in Alkohol (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **139**, 212; *A. ch.* [8] **12**, 57; vgl. SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 603). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161° (SI., C.), 152—153° (SCH., B.). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung (SI., C.).

1-p-Tolyl-5-oxo-4-p-tolylimino-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{27}H_{26}O_3N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen von Oxalessigester mit Benzaldehyd und p-Toluidin in Alkohol auf dem Wasserbad (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **139**, 212; *A. ch.* [8] **12**, 57). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°.

1-Benzyl-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{20}H_{19}O_4N = \begin{array}{l} OC\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Das Benzylaminsalz entsteht aus Oxalessigester, Benzaldehyd und Benzylamin in alkoh. Lösung; man zersetzt es mit Essigsäure (SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **12**, 48). — Nadeln. F: 190° (Zers.). — Benzylaminsalz $C_7H_9N + C_{20}H_{19}O_4N$. Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther.

1-β-Naphthyl-4.5-bis-β-naphthylimino-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester(?) $C_{43}H_{33}O_2N_3 = \begin{array}{l} C_{10}H_7\cdot N:C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_{10}H_7\cdot N:C\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$(?). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Oxalessigester auf Benzal-β-naphthylamin in Alkohol (SIMON, MAUGUIN, *A. ch.* [8] **13**, 365). — Nadeln (aus Eisessig). F: 294° (MAQUENNEscher Block). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol, löslich in siedendem Pyridin, schwer löslich in siedendem Chloroform und siedendem Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

1-[3-Carboxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{20}H_{17}O_6N = \begin{array}{l} OC\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von Oxalessigester mit Benzaldehyd und 3-Amino-benzoesäure (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 604). — Krystalle. F: 230°.

1-[4-Benzolazo-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{25}H_{21}O_4N_3 = \begin{array}{l} OC\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot N\!:\!N\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Oxalessigsäureester, Benzaldehyd und 4-Amino-azobenzol auf 100° (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 604). — Rote Krystalle (aus Xylol). F: 215°. Unlöslich in Alkohol.

4.5-Dioxo-2-[3-nitro-phenyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{12}O_6N_2 = \begin{array}{l} OC\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{array}$. *B.* Aus Oxalessigester und 3-Nitro-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **138**, 979; *A. ch.* [8] **12**, 37). — Nadeln oder Blättchen mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei 173°. Leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung, mit Schwefelsäuremonohydrat bei 100° eine blaue Färbung. — Ammoniumsalz. Zersetzt sich bei 166°. — $KC_{13}H_{11}O_6N_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol).

1-Phenyl-4.5-dioxo-2-[3-nitro-phenyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19}H_{16}O_6N_2 = \begin{array}{l} OC\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{array}$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Oxalessigester, 3-Nitro-benzaldehyd und Anilin auf dem Wasserbad (SCHIFF, BERTINI, *B.* **30**, 604). — Gelblich. F: 208—209°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. ***3.5-Dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_9O_4N = \begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\text{———}CO \\ \quad OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_4N = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{———}CO \\ \qquad OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von ANSCHÜTZ (*B.* **45** [1912], 2378) als 3-Oxo-5-imino-2-phenyl-furantetrahydrid-carbonsäure-(4)-äthylester (Bd. XVIII, S. 473) erkannt worden.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{11}O_4N$.

1. ***2.6-Dioxo-4-phenyl-piperidin-carbonsäure-(3)*** $C_{12}H_{11}O_4N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2H \\ OC\text{——}NH\text{——}CO \end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_4N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\text{——}NH\text{——}CO \end{array}$. *B.* Durch Kochen von Zimtsäureamid mit Natriummalonester in Alkohol (VORLÄNDER, *A.* **320**, 87; V., HERRMANN, *C.* **1899** I, 730). — Nadeln (aus Wasser). F: 119°. Löslich in Natronlauge, Ammoniak, Soda-Lösung und Salzsäure. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure β-Phenyl-glutarsäure.

2.6-Dioxo-1.4-diphenyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{20}H_{19}O_4N = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Kochen von Zimtsäureanilid mit Natriummalonester in Alkohol (VORLÄNDER, *A.* **320**, 94; V., HERRMANN, *C.* **1899** I, 730). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Unlöslich in Ammoniak und Soda-Lösung. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure β-Phenyl-glutarsäure und Anilin. Beim Behandeln mit kalter alkoholischer Kalilauge erhält man ein Produkt [Nadeln (aus verd. Alkohol)], das beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in β-Phenyl-glutarsäure-monoanilid übergeht.

2. ***1.3-Dioxo-4.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(7), Joniregentricarbonsäure-imid*** $C_{12}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

$HO_2C\cdot C_6H_3 \langle \begin{array}{l} C(CH_3)_2\cdot CO \\ CO\text{——}NH \end{array}$

B. Bei der Destillation des Ammoniumsalzes der Joniregentricarbonsäure (Bd. IX, S. 983) im Kohlendioxyd-Strom (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2686). — Krystallpulver (aus verd. Ammoniak durch Salzsäure). F: oberhalb 300°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Das Silbersalz geht bei der trocknen Destillation im Kohlensäure-Strom in α.α-Dimethyl-homophthalsäure-imid über.

4. **2.6-Dioxo-3-methyl-4-phenyl-piperidin-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_{13}O_4N$ = $\begin{array}{l}H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H\\ OC\text{——}NH\text{——}CO\end{array}$.

1-Acetyl-2.6-dioxo-3-methyl-4-phenyl-piperidin-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{15}O_5N$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{—}CH(C_6H_5)\text{—}C(CH_3)\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\end{array}$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf die α-Form der α-Methyl-β-phenyl-α-cyan-glutarsäure (Bd. IX, S. 984) (CARTER, LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 227). — F: 110°. — Reagiert sauer. Wird von Wasser leicht zersetzt.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$.

1. **α-[Oxo-isoindolinyliden]-acetessigsäure**[1], **3-[Acetyl-carboxy-methylen]-phthalimidin**[1]) $C_{12}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\begin{array}{l}CO\\C\end{array}>NH$, $C{=}C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ [1])

α-[2-Oxy-3-oxo-isoindolinyliden-(1)]-acetessigsäure-äthylester-oxim[1]), „Phthaloxim-acetessigesteroxim"[1]) $C_{14}H_{14}O_5N_2$ = $C_6H_4<\begin{array}{l}CO\\C\end{array}>N\cdot OH$, $C{=}C[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Aus Phthalylacetessigester und Hydroxylamin-hydrochlorid in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, *B.* 38, 1912). — Nadeln (aus Eisessig). F: 224°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. Löst sich in kalter verdünnter Kalilauge mit orangegelber Farbe und wird durch Kohlendioxyd aus der Lösung wieder ausgefällt.

2. **2.4-Dimethyl-3-benzoyl-4.5-dihydro-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)** $C_{15}H_{15}O_4N$ = $\begin{array}{l}HO_2C\cdot HC\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ OC\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3\end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{17}H_{19}O_4N$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ OC\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzoylaceton-imid und Äthylidenmalonester auf 135° (KNOEVENAGEL, *B.* 36, 2189). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 156°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Benzol, kaltem Chloroform und kaltem Eisessig, sehr schwer in kaltem Ligroin.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_4N$.

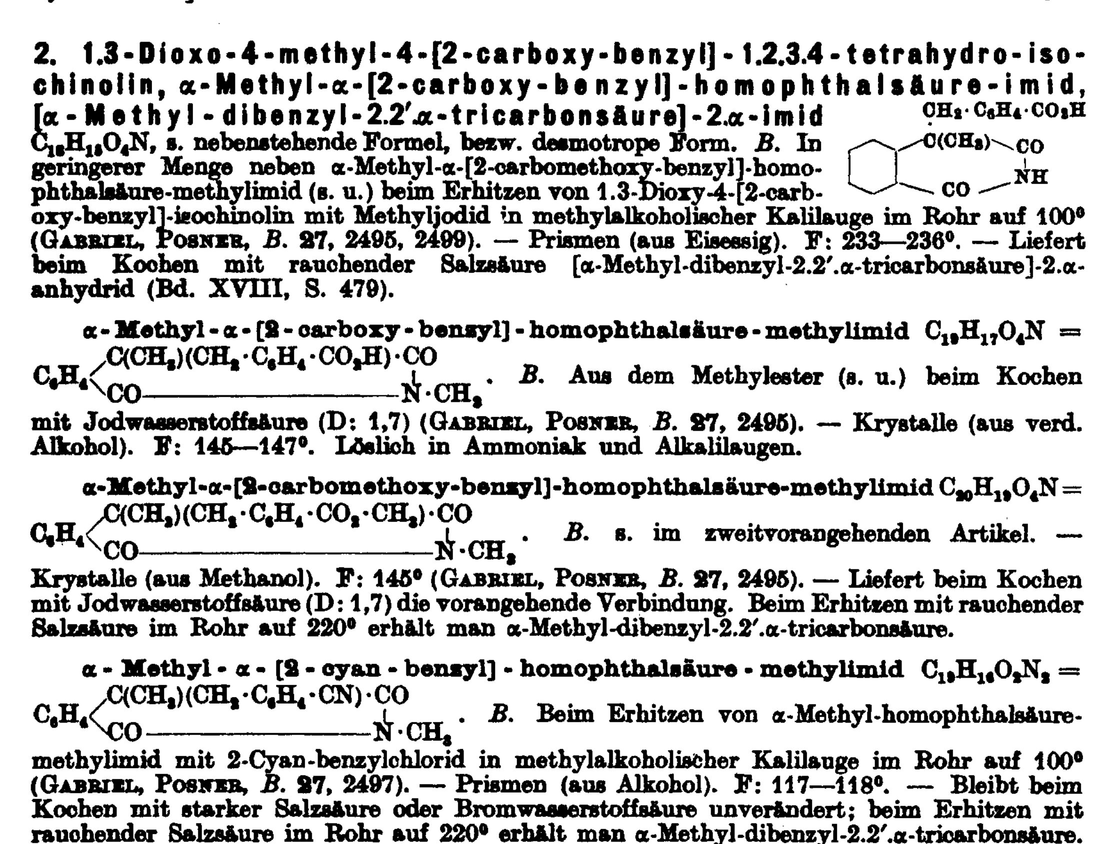
4.7-Dioxo-2-methyl-4.7-dihydro-5.6-benzo-indol-carbonsäure-(3), 2-Methyl-5.6-benzo-indolchinon-(4.7)-carbonsäure-(3) $C_{14}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

1-Äthyl-2-methyl-5.6-benzo-indolchinon-(4.7)-carbonsäure-(3)-äthylamid („Äthyl-methyl-naphthindolchinon-carbonsäureäthylamid") $C_{18}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerer Einw. von Äthylamin auf 3-Brom-2-[acetyl-carbäthoxy-methyl]-naphthochinon-(1.4) in wäßrig-alkoholischer Lösung (LIEBERMANN, *B.* 33, 571). — Stahlblaue Nadeln (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$.

1. **1.3-Dioxo-4-[2-carboxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, α-[2-Carboxy-benzyl]-homophthalsäure-imid** $C_{17}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.3-Dioxy-4-[2-carboxy-benzyl]-isochinolin, S. 265.

[1]) Vgl. Fußnote Bd. XVIII, S. 476.



2. 1.3-Dioxo-4-methyl-4-[2-carboxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, α-Methyl-α-[2-carboxy-benzyl]-homophthalsäure-imid, [α-Methyl-dibenzyl-2.2′.α-tricarbonsäure]-2.α-imid $C_{18}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* In geringerer Menge neben α-Methyl-α-[2-carbomethoxy-benzyl]-homophthalsäure-methylimid (s. u.) beim Erhitzen von 1.3-Dioxy-4-[2-carboxy-benzyl]-isochinolin mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2495, 2499). — Prismen (aus Eisessig). F: 233—236°. — Liefert beim Kochen mit rauchender Salzsäure [α-Methyl-dibenzyl-2.2′.α-tricarbonsäure]-2.α-anhydrid (Bd. XVIII, S. 479).

α-Methyl-α-[2-carboxy-benzyl]-homophthalsäure-methylimid $C_{19}H_{17}O_4N$ = $C_6H_4 \langle {C(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot CO \atop CO \text{———} N \cdot CH_3}$. *B.* Aus dem Methylester (s. u.) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2495). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145—147°. Löslich in Ammoniak und Alkalilaugen.

α-Methyl-α-[2-carbomethoxy-benzyl]-homophthalsäure-methylimid $C_{20}H_{19}O_4N$ = $C_6H_4 \langle {C(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \atop CO \text{———} N \cdot CH_3}$. *B.* s. im zweitvorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Methanol). F: 145° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2495). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) die vorangehende Verbindung. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 220° erhält man α-Methyl-dibenzyl-2.2′.α-tricarbonsäure.

α-Methyl-α-[2-cyan-benzyl]-homophthalsäure-methylimid $C_{19}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4 \langle {C(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN) \cdot CO \atop CO \text{———} N \cdot CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Methyl-homophthalsäure-methylimid mit 2-Cyan-benzylchlorid in methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 2497). — Prismen (aus Alkohol). F: 117—118°. — Bleibt beim Kochen mit starker Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure unverändert; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 220° erhält man α-Methyl-dibenzyl-2.2′.α-tricarbonsäure.

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_4N$.

α.β-Dioxo-α-[2-carboxy-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthan, [2-Carboxy-phenyl]-[chinolyl-(2)]-diketon $C_{18}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

N ·CO·CO·C₆H₄·CO₂H

α-Oxo-β-oximino-α-[2-carboxy-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthan, ω-Isonitroso-ω-[chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{12}O_4N_2$ = $NC_9H_6 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf eine Lösung von ω-[Chinolyl-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2) in verd. Salzsäure (EIBNER, HOFMANN, *B.* 37, 3013). — Nadeln (aus Aceton). F: 205° (Zers.).

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_4N$.

2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-cinchoninsäure, Phthalon der 2-Methyl-cinchoninsäure $C_{19}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-cinchoninsäure mit Phthalsäure-anhydrid und Zinkchlorid auf 170° bis 180° (PFITZINGER, *J. pr.* [2] 56, 292). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° (Zers.). — Natriumsalz. Gelbe Flocken.

CO₂H
N ·HC<CO CO>C₆H₄

3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_5N$.

1. β-Oxo-äthan-α.α.β-tricarbonsäure-α.α-imid $C_5H_3O_5N$ = $HO_2C\cdot CO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NH$.

β-Phenylimino-äthan-α.α.β-tricarbonsäure-β-methylester-α.α-anil bezw. β-Anilino-äthylen-α.α.β-tricarbonsäure-β-methylester-α.α-anil $C_{18}H_{14}O_4N_2$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot O_2C\cdot C(NH\cdot C_6H_5):C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.γ-Dicarboxy-aconitsäure-pentamethylester (Bd. II, S. 882) beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad (RUHEMANN, *Soc.* **91**, 1365). — Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 194°. In Alkohol, Benzol und Chloroform schwer löslich in der Kälte, leicht in der Siedehitze.

2. Oxo-carbonsäuren $C_6H_5O_5N$.

1. ***2.4.6-Trioxo-piperidin-carbonsäure-(3), 2.4.6-Trioxo-nipecotinsäure*** $C_6H_5O_5N$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxy-pyridin-carbonsäure-(3), S. 266.

2.6-Dioxo-4-imino-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester (Glutazin-carbonsäure-äthylester) $C_8H_{10}O_4N_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(:NH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC—NH—CO\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-amino-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, Syst. No. 3441.

1-Benzoyl-2.6-dioxo-4-benzimino-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester, Dibenzoyl-glutazin-carbonsäure-äthylester $C_{22}H_{18}O_6N_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC—N(CO\cdot C_6H_5)—CO\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Glutazin-carbonsäure-äthylester mit Benzoylchlorid (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1741). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220°.

1-Benzoyl-2.6-dioxo-4-benzimino-piperidin-carbonsäure-(3)-nitril, Dibenzoyl-cyan-glutazin $C_{20}H_{13}O_4N_3$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CN\\ OC—N(CO\cdot C_6H_5)—CO\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Glutazin-carbonsäure-nitril mit Benzoylchlorid (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1745). — Platten (aus absol. Alkohol). F: 193°.

2. ***5-Oxo-Δ²-pyrrolin-dicarbonsäure-(2.3), Δ²-Pyrrolon-(5)-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_6H_5O_5N$ = $\begin{matrix}H_2C——C\cdot CO_2H\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H\end{matrix}$.

1-Phenyl-Δ²-pyrrolon-(5)-dicarbonsäure-(2.3) bezw. 1-Phenyl-5-oxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3) $C_{12}H_9O_5N$ = $\begin{matrix}H_2C——C\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC——C\cdot CO_2H\\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erwärmen von Dibromtricarballylsäuretriäthylester (Bd. II, S. 817) mit Anilin auf dem Wasserbad und nachfolgenden Erhitzen der neben dem Lactam des γ-Anilino-aconitsäure-diäthylesters (S. 343) erhaltenen braunen Masse auf 250—260°; man erhält die Säure durch Kochen des Diäthylesters mit konz. Kalilauge (RUHEMANN, ALLHUSEN, *Soc.* **65**, 11, 14). — Nadeln. F: 227° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

Diäthylester $C_{16}H_{17}O_5N$ = $C_6H_5\cdot NC_4H_2(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NC_4H(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 181° (RUHEMANN, ALLHUSEN, *Soc.* **65**, 12). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Löslich in verd. Kalilauge.

Monoamid $C_{12}H_{10}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NC_4H_2(:O)(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NC_4H(OH)(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Diäthylester bei der Einw. von konz. Ammoniak (RUHEMANN, ALLHUSEN, *Soc.* **65**, 13). — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

3. *Derivat eines Lactams der γ-Amino-aconitsäure* $C_6H_5O_5N$.

Lactam des γ-Anilino-aconitsäure-diäthylesters $C_{16}H_{17}O_5N$ = $OC\!<\!\underset{N(C_6H_5)}{}\!>\!C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $OC\cdot C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (OC und C·CO₂·C₂H₅ verbunden durch $N(C_6H_5)$). *B.* Aus Dibromtricarballylsäuretriäthylester beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad (RUHEMANN, ALLHUSEN, *Soc.* **65**, 11). — Nadeln (aus Äther). F: 87—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser Anilin, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

3. Oxo-carbonsäuren $C_7H_7O_5N$.

1. ***2.4.6-Trioxo-5-methyl-piperidin-carbonsäure-(3), α.γ.α'-Trioxo-β-pipecolin-β'-carbonsäure*** $C_7H_7O_5N$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxy-5-methyl-pyridin-carbonsäure-(3), S. 266.

2.6-Dioxo-4-imino-5-methyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester (Methyl-glutazin-carbonsäure-äthylester) $C_9H_{12}O_4N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot C(:NH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC—NH—CO\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-amino-5-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, Syst. No. 3441.

1-Benzoyl-2.6-dioxo-4-benzimino-5-methyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester, Dibenzoyl-methyl-glutazin-carbonsäure-äthylester $C_{23}H_{20}O_6N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC—N(CO\cdot C_6H_5)—CO\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Methyl-glutazin-carbonsäure-äthylester mit Benzoylchlorid (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1749). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 210°.

2. ***[5-Oxo-Δ¹-pyrrolinyl-(2)]-malonsäure, Δ¹-Pyrrolon-(5)-malonsäure*** $C_7H_7O_5N$ = $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ OC\cdot N:C\cdot CH(CO_2H)_2\end{matrix}$.

Äthylester-nitril, Δ¹-Pyrrolon-(5)-cyanessigsäure-(2)-äthylester $C_9H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ OC\cdot N:C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus β-Imino-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester beim schnellen Destillieren (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 1535). Aus [5-Oxo-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester (s. u.) beim Kochen mit Wasser (B., TH., *Soc.* **95**, 1534). Aus [5-Imino-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester bei kurzem Kochen mit Natriumnitrit und Essigsäure oder bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure (B., TH., *Soc.* **95**, 1533). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 145°. — Beim Erwärmen mit Soda-Lösung entsteht β-Imino-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester, beim Behandeln mit kalter wäßriger oder alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz des [5-Oxo-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylesters.

3. ***[5-Oxo-pyrrolidyliden-(2)]-malonsäure*** $C_7H_7O_5N$ = $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ OC\cdot NH\cdot C:C(CO_2H)_2\end{matrix}$.

[5-Oxo-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester $C_9H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ OC\cdot NH\cdot C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus [5-Imino-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester (s. u.) bei der Einw. von verd. Salzsäure in der Kälte (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 1532). Aus Δ¹-Pyrrolon-(5)-cyanessigsäure-(2)-äthylester (s. o.) bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge (B., TH., *Soc.* **95**, 1534). — Prismen (aus Alkohol). F: 181°. Sublimierbar. — Geht beim Kochen mit Alkohol oder schneller mit Wasser in Δ¹-Pyrrolon-(5)-cyanessigsäure-(2)-äthylester über. — $KC_9H_9O_3N_2$. Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in kaltem Wasser. — $AgC_9H_9O_3N_2$. Amorph.

[5-Imino-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester $C_9H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ HN:C\cdot NH\cdot C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus [5-Imino-3-carbäthoxy-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester durch sehr kurzes Erwärmen mit verd. Kalilauge und nachfolgendes Kochen der mit Essigsäure angesäuerten Reaktionsflüssigkeit (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 1530). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 256° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser. Löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in

Alkalien. — Beim Erwärmen mit Alkalien erhält man β-Imino-α-cyan-adipinsäure-mono-äthylester. Liefert bei der Einw. von verd. Salzsäure in der Kälte [5-Oxo-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester (S. 343), in der Hitze Δ^1-Pyrrolon-(5)-cyanessigsäure-(2)-äthylester (S. 343); letztere Verbindung entsteht auch beim Kochen mit Natriumnitrit und Essigsäure.

[1-Methyl-5-oxo-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2$ =

H_2C——————CH_2
$OC\cdot N(CH_3)\cdot C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

B. Aus dem Silbersalz des [5-Oxo-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylesters durch Erwärmen mit Methyljodid in Benzol auf dem Wasserbad (BEST, THORPE, *Soc.* 95, 1536). Beim schnellen Destillieren von β-Methylimino-α-cyan-adipinsäure-α-monoäthylester (Bd. IV, S. 82) (B., TH., *Soc.* 95, 1537). — Prismen (aus Alkohol). F: 120°. Unlöslich in kalter Kalilauge. — Liefert beim Kochen mit Soda-Lösung β-Methylimino-α-cyan-adipinsäure-α-monoäthylester.

4. Oxo-carbonsäuren $C_8H_9O_5N$.

1. *2.4.6-Trioxo-5-äthyl-piperidin-carbonsäure-(3)* $C_8H_9O_5N$ =

$C_2H_5\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H$
$OC\cdot NH\cdot CO$

ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxy-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3), S. 267.

2.6-Dioxo-4-imino-5-äthyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester (Äthyl-glutazin-carbonsäure-äthylester) $C_{10}H_{14}O_4N_2$ =

$C_2H_5\cdot HC\cdot C(:NH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
OC——NH——CO

ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-amino-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, Syst. No. 3441.

1-Benzoyl-2.6-dioxo-4-benzimino-5-äthyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester, Dibenzoyl-äthyl-glutazin-carbonsäure-äthylester $C_{24}H_{22}O_6N_2$ =

$C_2H_5\cdot HC\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
OC——$N(CO\cdot C_6H_5)$——CO.

B. Durch Kochen von Äthyl-glutazin-carbonsäure-äthylester mit Benzoylchlorid (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1758). — Platten (aus Eisessig). F: 229°.

2. *2.4.6-Trioxo-3.5-dimethyl-piperidin-carbonsäure-(3)* $C_8H_9O_5N$ =

$CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$
$OC\cdot NH\cdot CO$.

2.6-Dioxo-4-imino-3.5-dimethyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester, Dimethyl-glutazin-carbonsäure-äthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2$ =

$CH_3\cdot HC\cdot C(:NH)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
OC——NH——CO.

B. Aus β-Imino-α.α'-dimethyl-α-cyan-glutarsäure-diäthylester (Bd. III, S. 857) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1753). — Blättchen (aus Eisessig). F: 225° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol. Unlöslich in kalten Alkalien. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Kalilauge Dimethylglutazin (Syst. No. 3426). — Gibt mit Eisenchlorid in neutraler Lösung eine tiefviolette Färbung. — **Hydrochlorid.** Prismen (aus konz. Salzsäure).

1-Benzoyl-2.6-dioxo-4-benzimino-3.5-dimethyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester, Dibenzoyl-dimethyl-glutazin-carbonsäure-äthylester $C_{24}H_{22}O_6N_2$ =

$CH_3\cdot HC\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
OC——$N(CO\cdot C_6H_5)$——CO.

B. Aus Dimethyl-glutazin-carbonsäure-äthylester durch Kochen mit Benzoylchlorid (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1753). — Prismen (aus Eisessig). F: 235°.

5. 6-Oxo-2.4-dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), α'-Oxo-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α.γ-lutidin-β.β'-dicarbonsäure $C_9H_{11}O_5N$ =

$HO_2C\cdot HC\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H$
OC——NH——$C\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{13}H_{19}O_5N$ =

$C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
OC——NH——$C\cdot CH_3$.

B. Beim Aufbewahren eines Gemisches von Äthylidenmalonsäurediäthylester und β-Amino-crotonsäure-äthylester bei Zimmertemperatur (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, *B.* 35, 2179). — Krystalle (aus Äther). F: 54—54,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. —

Zersetzt sich teilweise bei der Destillation im Vakuum unter Bildung von α-Äthyliden-acetessigsäure-äthylester. Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 110—115° oder beim Erwärmen mit 8%iger Natronlauge δ-Oxo-β-methyl-pentan-α.α-dicarbonsäure (Bd. III, S. 813).

6 - Oxo - 2.4 - dimethyl - 1.4.5.6 - tetrahydro - pyridin - dicarbonsäure - (3.5) - äthylester - (3) - [α - methyl - β - carbäthoxy - vinylamid] - (5) (?) $C_{17}H_{24}O_6N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot OC\cdot HC\cdot CH(CH_3)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / OC—NH—$C\cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Erhitzen von Äthylidenmalonsäurediäthylester mit β-Amino-crotonsäure-äthylester im Vakuum auf 120° bis 140° (Knoevenagel, Brunswig, *B.* 35, 2183). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155—157°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in heißem Äther und kaltem Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 100° eine bei 196—197° schmelzende, stickstoffhaltige Verbindung.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_5N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_3O_5N$.

1. ***4.5.6-Trioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2)*** (Azoncarbonsäure) $C_6H_3O_5N$ = $OC\cdot CO\cdot CH$ / $OC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Peratoner, *R. A. L.* [5] 11 I, 333. — *B.* Aus Oxykomenaminsäure (S. 266) bei der Oxydation mit absol. Salpetersäure in Äther (Ost, *J. pr.* [2] 27, 267). — Orangerote Tafeln mit $2H_2O$ (aus Wasser oder Eisessig). Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther (O.). — Wird durch schweflige Säure zu Oxykomenaminsäure reduziert (O.). — Färbt die Epidermis schmutzigviolett (O.).

2. ***2.3.6-Trioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4)*** $C_6H_3O_5N$ = $OC\cdot C(CO_2H):CH$ / OC—NH—CO.

2.6-Dioxo-3-oximino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4) (?) (**Nitrosocitrazinsäure (?)**) $C_6H_4O_5N_2$ = $HO\cdot N:C\cdot C(CO_2H):CH$ / OC—NH—CO (?) s. bei Citrazinsäure, S. 255.

2.6 - Dioxo - 3 - phenylhydrazono - 1.2.3.6 - tetrahydro - pyridin - carbonsäure - (4) (**Benzolazocitrazinsäure**) $C_{12}H_9O_4N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot C(CO_2H):CH$ / OC—NH—CO ist desmotrop mit 3-Benzolazo-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(4), Syst. No. 3448.

2. Oxo-carbonsäuren $C_7H_5O_5N$.

1. ***4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(2.6), Pyridon-(4)-dicarbonsäure-(2.6) (Chelidamsäure)*** $C_7H_5O_5N$ = $HC\cdot CO\cdot CH$ / $HO_2C\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 4-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.6), S. 268.

1-Methyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(2.6) $C_8H_7O_5N$ = HC—CO—CH / $HO_2C\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chelidonsäure (Bd. XVIII, S. 490) durch Erhitzen mit wäßr. Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° (Haitinger, Lieben, *M.* 6, 293). — Krystalle (aus Wasser). — Zerfällt beim Erhitzen auf 180° in N-Methyl-γ-pyridon und Kohlendioxyd. Liefert bei der Einw. von Bromwasser 1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(2.6). — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine gelbe Färbung. — $C_8H_7O_5N + HCl$. Krystalle. Wird durch Wasser zerlegt.

1-Phenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(2.6) $C_{13}H_9O_5N$ = HC—CO—CH / $HO_2C\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Chelidonsäure mit Anilin und Wasser (Haitinger, Lieben, *M.* 6, 296). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). — Liefert beim Erhitzen N-Phenyl-γ-pyridon. — Gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung.

1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(2.6) $C_8H_5O_5NBr_2$ = BrC——CO——CBr / $HO_2C\cdot\overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(2.6) bei der Einw. von Bromwasser (HAITINGER, LIEBEN, *M.* **6**, 295). — Zerfällt beim Erhitzen auf 170° in 1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(4) und Kohlendioxyd.

2. ***2.5.6-Trioxo-4-methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), α.α'.β'-Trioxo-N.α.α'.β'-tetrahydro-γ-picolin-β-carbonsäure*** $C_7H_5O_5N$ = $OC\cdot C(CH_3):C\cdot CO_2H$ / OC——NH——CO.

2.6-Dioxo-5-oximino-4-methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_9H_{10}O_5N_2$ = $HO\cdot N:C\cdot C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / OC——NH——CO. *B.* Aus 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester bei der Einw. von Natriumnitrit in Essigsäure (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **87**, 1688). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (Zers.). Löslich in Soda-Lösung mit violettroter Farbe. — Gibt mit Ferrosulfat in neutraler Lösung eine grünblaue Färbung. — Natriumsalz. Grüne Tafeln.

3. ***4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), Pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_7H_5O_5N$ = $HO_2C\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot CO_2H$ / $H\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}H$ ist desmotrop mit 4-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), S. 269.

4. ***Pyrrol-carbonsäure-(2)-oxalylsäure-(5), Pyrrol-α-carbonsäure-α'-oxalylsäure, [5-Carboxy-pyrryl-(2)]-glyoxylsäure*** $C_7H_5O_5N$ = HC——CH / $HO_2C\cdot CO\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Diacetyl-pyrrol oder 5-Acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2) durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **19**, 1957, 1961; *G.* **16**, 374, 379). — Krystalle. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und heißem Wasser, fast unlöslich in Benzol, Petroläther und Chloroform. — Liefert bei der Kalischmelze Pyrrol-dicarbonsäure-(2.5). — $Ag_2C_7H_3O_5N$. Gelber Niederschlag.

Dimethylester $C_9H_9O_5N$ = HC——CH / $CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Pyrrol-carbonsäure-(2)-oxalylsäure-(5) durch Erhitzen mit Methyljodid in Äther (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **19**, 1958, 1961; *G.* **16**, 375, 380). — Nadeln (aus Wasser). F: 144—145°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther. Löslich in Benzol bei 22° zu 0,63%.

3. 6-Oxo-2-methyl-1.6-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), α'-Oxo-N.α'-dihydro-α-picolin-β.β'-dicarbonsäure, 2-Methyl-pyridon-(6)-dicarbonsäure-(3.5) $C_8H_7O_5N$ = $HO_2C\cdot C:CH\cdot C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), S. 269.

1-Phenyl-2-methyl-pyridon-(6)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{14}H_{11}O_5N$ = $HO_2C\cdot C{=\!=}CH{-\!-}C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot\overset{\|}{C}\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Acetyl-γ-carbäthoxy-glutaconsäure-α-äthylester-γ-anilid (Bd. XII, S. 539) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1032). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 265—267° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Äther. — $Ag_2C_{14}H_9O_5N$. Krystallpulver.

4. Oxo-carbonsäuren $C_9H_9O_5N$.

1. ***4-Oxo-2.6-dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), γ-Oxo-N.γ-dihydro-α.α'-lutidin-β.β'-dicarbonsäure, 2.6-Dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_9H_9O_5N$ = $HO_2C\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot NH\cdot\overset{\|}{C}\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), S. 270.

1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_{11}O_5N$ = $HO_2C\cdot C$—CO—$C\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Bd. XVIII, S. 494) durch Erhitzen mit Methylamin in Eisessig; man erhält die freie Säure durch Erhitzen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Natronlauge (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **19**, 25; **20**, 159; C., ECKHARDT, *B.* **22**, 80). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 245° unter Zerfall in 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4) und Kohlendioxyd (C., E.).

1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{14}H_{19}O_5N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$—CO—$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln. F: 193° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **19**, 25). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und heißem Alkohol.

1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{15}H_{13}O_5N$ = $HO_2C\cdot C$—CO—$C\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$. *B.* 1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester entsteht aus 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester durch Kochen mit Anilin in Eisessig; man erhält die Säure durch Erhitzen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **19**, 25; **20**, 160). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 227° (Zers.). Schwer löslich in Äther, Benzol und Wasser. — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3) über; beim Erhitzen auf 270° erhält man 1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4). — $Ba(C_{15}H_{12}O_5N)_2$ + aq. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{19}H_{21}O_5N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$—CO—$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — Krystalle (aus Benzol). F: 170° bis 171° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **19**, 26). Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Äther und heißem Wasser. Leicht löslich in konz. Säuren. — $2C_{19}H_{21}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. F: ca. 120°.

1-Acetyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{15}H_{19}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$—CO—$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140—150° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* **20**, 155). — Krystalle. F: 65°. Leicht löslich in Äther und in siedendem Alkohol.

2.6-Dimethyl-pyridon-(4)-[dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester]-[carbonsäure-(1)-hydrazid] $C_{14}H_{19}O_6N_3$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$—CO—$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CO\cdot NH\cdot NH_2)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XVIII, S. 494.

1-Oxy-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) $C_9H_9O_6N$ = $HO_2C\cdot C$—CO—$C\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(OH)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Benzyloxy-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester durch Kochen mit verd. Salzsäure (PALAZZO, *G.* **36** I, 600; *R. A. L.* [5] **14** II, 160). — Krystalle (aus Alkohol). F: 245° (Zers.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

1-Benzyloxy-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{20}H_{23}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$—CO—$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester durch Erhitzen mit O-Benzyl-hydroxylamin in Essigsäure auf 70—80° (PALAZZO, *G.* **36** I, 599; *R. A. L.* [5] **14** II, 159). — Nadeln (aus Essigester). F: 138°.

1-Phenyl-2.6-dimethyl-thiopyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{19}H_{21}O_4NS$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$—CS—$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-4-thio-pyron-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Erwärmen mit Anilin in Eisessig (GUTHZEIT, EPSTEIN,

B. **20**, 2112). Aus 1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 140—150° (G., E.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 245—246°.

2. ***Nortropandion-(3.4)-oxalylsäure-(2)*** $C_9H_9O_5N$, Formel I.

I. $H_2C—CH—CH\cdot CO\cdot CO_2H$ / | NH CO / $H_2C—CH—CO$ II. $H_2C—CH——CH\cdot CO\cdot CO_2H$ / | $N\cdot CH_3$ CO / $H_2C—CH——C{:}N\cdot OH$

4-Oxim der Tropandion-(3.4)-oxalylsäure-(2), 4-Oximino-tropinon-oxalylsäure-(2), „Isonitrosotropinonoxalsäure" $C_{10}H_{12}O_5N_2$, Formel II. *B.* Aus Tropanon-(3)-oxalylsäure-(2)-äthylester (S. 334) durch Einw. von Isoamylnitrit und Chlorwasserstoff in Eisessig und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (WILLSTÄTTER, *B.* **30**, 2713). — Gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$.

α-[3-Oxo-5-methyl-4-acetyl-pyrroleninyl-(2)]-acetessigsäure, 4-Oxo-2-methyl-3-acetyl-5-[acetyl-carboxy-methyl]-pyrrolenin $C_{11}H_{13}O_5N$ = $\begin{matrix} OC——C\cdot CO\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C{:}N\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$.

α-[3-Imino-5-methyl-4-acetyl-pyrroleninyl-(2)]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_4N_2$ = $\begin{matrix} HN{:}C——C\cdot CO\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C{:}N\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus „α-Dicyanacetylaceton" (Bd. III, S. 827) und Acetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (TRAUBE, *B.* **31**, 2945; *A.* **332**, 113). — Krystalle (aus Wasser). F: 153—158°.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_5N$.

5-Oxo-3-phenyl-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.2), 3-Phenyl-pyrrolidon-(5)-dicarbonsäure-(2.2) $C_{12}H_{11}O_5N$ = $\begin{matrix} H_2C——CH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot C(CO_2H)_2 \end{matrix}$.

1.3-Diphenyl-pyrrolidon-(5)-dicarbonsäure-(2.2) $C_{18}H_{15}O_5N$ = $\begin{matrix} H_2C————CH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C(CO_2H)_2 \end{matrix}$. *B.* Die Ester entstehen aus Anilinomalonsäure-dimethylester bezw. -diäthylester beim Erwärmen mit Zimtsäure-methylester bezw. -äthylester bei Gegenwart von Natriummethylat-Lösung bezw. Natriumäthylat-Lösung; man erhält die freie Säure durch Verseifen mit heißer konzentrierter Natronlauge (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 519, 520). — Prismen (aus Alkohol). F: 178° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Äther und Benzol. — Geht beim Erhitzen auf 180° unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 1.3-Diphenyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) über.

Dimethylester $C_{20}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot NC_4H_3({:}O)(C_6H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$. Prismen. F: 130° (C., R.).

Diäthylester $C_{22}H_{23}O_5N = C_6H_5\cdot NC_4H_3({:}O)(C_6H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 99° (C., R.).

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_5N$.

1. **[2-Oxo-indolinyliden-(3)]-malonsäure, 3-Dicarboxymethylen-oxindol, Mesoxalsäure-isoindogenid** $C_{11}H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4 \begin{matrix} ——C{:}C(CO_2H)_2 \\ NH—CO \end{matrix}$

Dinitril, 3-Dicyanmethylen-oxindol, „Isatomalonitril" $C_{11}H_5ON_3$ = $C_6H_4<\frac{C[:C(CN)_2]}{NH}>CO$ [1]. *B.* Aus Isatin und Malonitril in Alkohol (WALTER, *B.* 35, 1321). — Hellrote Nädelchen. F: 235°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und siedendem Wasser mit dunkelroter, leicht in Eisessig, schwer in Äther und Benzol mit gelbroter Farbe. Leicht löslich in Schwefelsäure mit braunroter Farbe. Natronlauge färbt zunächst blau und löst dann mit gelber Farbe.

2. 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), α'-Oxo-γ-phenyl-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α-picolin-β.β'-dicarbonsäure $C_{14}H_{13}O_5N$ =

$$\begin{matrix} HO_2C\cdot HC\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H \\ OC\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{matrix}.$$

Diäthylester $C_{18}H_{21}O_5N$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Benzalmalonester mit β-Amino-crotonsäure-äthylester bei 40 mm Druck auf 130—150° (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* 31, 762; K., BRUNSWIG, *B.* 35, 2176). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149,5—150°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im allgemeinen nur β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure; beim Erhitzen mit 20%/₀iger Salzsäure auf 100° entstand in einem Fall etwas 4.5.7-Trioxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3 oder 6)-äthylester (K., F.; K., B., *B.* 35, 2176, 2178). Bei kurzem Kochen mit 8%iger Natronlauge erhält man 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) (K., B.). Beim Erhitzen mit β-Amino-crotonsäure-äthylester bei 40 mm Druck auf 150—170° entsteht die nachfolgende Verbindung.

6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3)-[α-methyl-β-carbäthoxy-vinylamid]-(5) $C_{22}H_{26}O_6N_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot OC\cdot HC\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\text{——}NH\text{——}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Benzalmalonester mit β-Amino-crotonsäure-äthylester bei 40 mm Druck zuerst auf 130—150°, dann auf 150—170° (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* 31, 764). Aus 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester durch Erhitzen mit β-Amino-crotonsäure-äthylester bei 40 mm Druck auf 150—170° (K., F.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179—180°. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure je nach den Reaktionsbedingungen β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure oder eine stickstoffhaltige bei 217—219° schmelzende Verbindung, die in siedendem verdünntem Alkali leicht löslich ist (K., F.; K., BRUNSWIG, *B.* 35, 2175).

3. 6-Oxo-2-methyl-4-[4-isopropyl-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), α'-Oxo-γ-[4-isopropyl-phenyl]-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α-picolin-β.β'-dicarbonsäure $C_{17}H_{19}O_5N$ =

$$\begin{matrix} HO_2C\cdot HC\cdot CH[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CO_2H \\ OC\text{————}NH\text{————}C\cdot CH_3 \end{matrix}.$$

6-Oxo-2-methyl-4-[4-isopropyl-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3)-[α-methyl-β-carbäthoxy-vinylamid]-(5) $C_{25}H_{32}O_6N_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot OC\cdot HC\cdot CH[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\text{————}NH\text{————}C\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol Cuminalmalonsäurediäthylester mit 2 Mol β-Amino-crotonsäure-äthylester bei 30—50 mm Druck auf 140—155° (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, *B.* 35, 2173). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in heißem Chloroform, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Eisessig, Benzol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 110—120° oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 6-Oxo-2-methyl-4-[4-isopropyl-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester.

---

[1]) Diese Formel ist vermutlich vor der vom Autor gegebenen $C_6H_4<\frac{CO}{NH}>C:C(CN)_2$ zu bevorzugen.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_5N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_7O_5N$.

1. ***2.4.7 - Trioxo - 4.7 - dihydro - 5.6 - benzo - indolin - carbonsäure - (3), 5.6 - Benzo - oxindolchinon - (4.7) - carbonsäure - (3)*** $C_{13}H_7O_5N$, Formel I, bezw. desmotrope Formen.

1-Äthyl-5.6-benzo-oxindolchinon-(4.7)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{17}H_{15}O_5N$, Formel II. *B.* Aus 3-Chlor- oder 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester und Äthylamin in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur (LIEBERMANN, *B.* **32**, 919). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 1-Äthyl-5.6-benzo-oxindolchinon-(4.7) (Bd. XXI, S. 569) (L., *B.* **33**, 569). — Löslich in Alkalicarbonat-Lösung, Alkalilaugen und Ammoniak mit blauer Farbe (L., *B.* **32**, 919). Färbt mit Tonerde gebeizte Faser gelb (L., *B.* **32**, 919). — $NaC_{17}H_{14}O_5N$ (bei 110°). Dunkelblaue Nadeln (L., *B.* **33**, 568). — $Cu(C_{17}H_{14}O_5N)_2$. Rote Krystalle. — Verbindung mit Äthylamin $C_2H_7N + C_{17}H_{15}O_5N$. Stahlblaue Prismen. Löslich in Wasser mit blauer Farbe, unlöslich in Alkohol.

1-p-Tolyl-5.6-benzo-oxindolchinon-(4.7)-carbonsäure-(3)-p-toluidid $C_{27}H_{20}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester mit p-Toluidin in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **32**, 920). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 285°. Unlöslich in Alkali.

1-Benzyl-5.6-benzo-oxindolchinon-(4.7)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{22}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Benzylaminsalz aus 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester und Benzylamin (LIEBERMANN, *B.* **33**, 570). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 160° dunkel. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 1-Benzyl-5.6-benzo-oxindolchinon-(4.7) (Bd. XXI, S. 569). — Färbt die Faser auf Aluminiumbeize orange, auf Eisenbeize braun.

2. ***2.6.7 - Trioxo - 6.7 - dihydro - 4.5 - benzo - indolin - carbonsäure - (3), 4.5 - Benzo - oxindolchinon - (6.7) - carbonsäure - (3)*** $C_{13}H_7O_5N$, Formel III, bezw. desmotrope Formen.

1-Acetyl-4.5-benzo-oxindolchinon-(6.7)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{17}H_{13}O_6N$, Formel IV, ist desmotrop mit 1-Acetyl-7-oxy-2.6-dioxo-2.6-dihydro-4.5-benzo-indol-carbonsäure-(3)-äthylester, S. 379.

2. 3-[4-Carboxy-benzoyl]-pyridin-carbonsäure-(2), 3-[4-Carboxy-benzoyl]-picolinsäure $C_{14}H_9O_5N$.

s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-p-Toluyl-pyridin-carbonsäure-(2) (S. 320) bei der Oxydation mit 2 Mol Permanganat in alkal. Lösung bei 30—40° (FULDA, *M.* **21**, 984). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Geht beim Erhitzen auf 100—210° unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 3-[4-Carboxy-benzoyl]-pyridin über. — $CdC_{14}H_7O_5N$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{16}H_{13}O_5N = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-[4-Carboxy-benzoyl]-pyridin-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (FULDA, *M.* **21**, 986). — Nadeln (aus Methanol). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_5N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_7O_5N$.

1. *3' - Oxo - [indeno - 1'.2':2.3 - pyridin] - dicarbonsäure - (4.6)*[1], *2.3(CO) - Benzoylen - pyridin - dicarbonsäure - (4.6), 5(CO).6 - Benzoylen - lutidinsäure,* α-Phenylenpyridinketondicarbonsäure $C_{14}H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Styryl-7.8-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) oder aus 7.8-Benzo-chinolin-dicarbonsäure-(2.4) durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung in der Wärme (Doebner, Peters, *B.* **23**, 1236). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 264°. Löslich in heißem Wasser und Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther. Löslich in Alkalien mit rotgelber Farbe. — Geht bei der Destillation unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 2.3(CO)-Benzoylen-pyridin über. — $Ag_2C_{14}H_5O_5N$. Gelblicher Niederschlag.

2. *3' - Oxo - [indeno - 2'.1':2.3 - pyridin] - dicarbonsäure-(4.6)*[1], *2(CO).3 - Benzoylen - pyridin - dicarbonsäure-(4.6), 5.6(CO)-Benzoylenlutidinsäure,* β-Phenylenpyridinketondicarbonsäure $C_{14}H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Styryl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) oder aus 5.6-Benzo-chinolin-dicarbonsäure-(2.4) durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung in der Wärme (Doebner, Peters, *B.* **23**, 1241). — Gelbe, sehr hygroskopische Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 284°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol sowie in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 2(CO).3-Benzoylen-pyridin über. — $Ag_2C_{14}H_5O_5N$. Fast unlöslich in Wasser.

2. 4-Oxo-2.6-diphenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{19}H_{17}O_5N$ = $HO_2C\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$.

2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester $C_{21}H_{21}O_5N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches von Acetondicarbonsäuredimethylester und Benzaldehyd mit Ammoniak unter Eiskühlung (Petrenko-Kritschenko, Zonew, Ж. **38**, 551; *B.* **39**, 1358). — Krystalle (aus Alkohol oder Alkohol + Chloroform). F: 144—148° (P.-K., Z.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (P.-K., Z.). Löslich in verd. Säuren (P.-K., Petrow, *B.* **41**, 1695). Ziemlich leicht löslich in konz. Schwefelsäure (P.-K., Z.). Durch Fällen einer Benzol-Lösung mit Säuren erhält man in Wasser unlösliche Salze (P.-K., P.). — $C_{21}H_{21}O_5N + HCl$ (P.-K., Z.). — $C_{21}H_{21}O_5N + HNO_3$. Zur Konstitution vgl. P.-K., P., *B.* **41**, 1692. Krystalle. F: 148—149° (P.-K., Z.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol (P.-K., Z.). — $2C_{21}H_{21}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Schwer löslich in Wasser (P.-K., P.).

2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{23}H_{25}O_5N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches von 2 Mol Benzaldehyd und 1 Mol Acetondicarbonsäurediäthylester mit Ammoniak unter Eiskühlung (Petrenko-Kritschenko, Zonew, Ж. **38**, 552; *B.* **39**, 1359). — F: 116—119° (P.-K., Z.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol (P.-K., Z.). — Liefert bei der Oxydation mit heißer Chromessigsäure 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (P.-K., Petrow, *B.* **41**, 1693). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (P.-K., Z.). — $KC_{23}H_{24}O_5N$. Liefert beim Kochen mit Wasser den freien Ester (P.-K., Z.). — $C_{23}H_{25}O_5N + HCl$ (P.-K., Z.). Unlöslich in Wasser; über eine in Wasser lösliche Form vgl. P.-K., P., *B.* **41**, 1695. — $C_{23}H_{25}O_5N + HNO_3$. Zur Konstitution vgl. P.-K., Petrow, *B.* **41**, 1692. Krystalle. F: 147° bis 150°; ziemlich schwer löslich in Alkohol (P.-K., Z.). — $C_{23}H_{25}O_5N + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 154—157° (P.-K., P.). — $2C_{23}H_{25}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Unlöslich in Wasser (P.-K., P.).

---

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1-Methyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{24}H_{27}O_5N =$ $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC$—CO—$CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_6H_5 \cdot HC \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester, Benzaldehyd und Methylamin in der Kälte, neben der höherschmelzenden Form (PETRENKO-KRITSCHENKO, LEWIN, *B.* **40**, 2884; P.-K., *B.* **42**, 3684). Aus 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester durch Einw. von Methyljodid (P.-K., L.). — Krystalle. F: 85—86° (P.-K., L.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (P.-K., L.). — Das Hydrochlorid liefert bei der Oxydation mit heißer Chromessigsäure 1-Methyl-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (P.-K.). — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung (P.-K., L.). — $C_{24}H_{27}O_5N + HCl$. Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 195—200° (P.-K., L.). Leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Benzol und Wasser (P.-K., L.). Über ein in Wasser lösliches Hydrochlorid vgl. P.-K. — $C_{24}H_{27}O_5N + HNO_3$. F: 137—139° (P.-K.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_{24}H_{27}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser (P.-K.).

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Krystalle. F: 138° (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **42**, 3685). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Das Hydrochlorid liefert bei der Oxydation mit heißer Chromessigsäure 1-Methyl-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung. — Hydrochlorid. F: ca. 153°. Löslich in Alkohol, Benzol und heißer Essigsäure, unlöslich in Wasser. Über ein in Wasser lösliches Hydrochlorid vgl. P.-K. — $C_{24}H_{27}O_5N + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 108° (Zers.).

1-Äthyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{25}H_{29}O_5N =$ $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC$—CO—$CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_6H_5 \cdot HC \cdot N(C_2H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Bei der Einw. von Äthylamin-Dampf auf ein abgekühltes Gemisch von Acetondicarbonsäurediäthylester und Benzaldehyd (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **42**, 3689). Neben Benzal-bis-acetondicarbonsäureester (Bd. X, S. 1052) aus Benzaläthylamin und Acetondicarbonsäurediäthylester in Alkohol (P.-K.). — Krystalle. F: 92°. — Das Hydrochlorid liefert bei der Oxydation mit heißer Chromessigsäure 1-Äthyl-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 179—181°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Bei Zusatz von flüssigem Äthylamin zu einem Gemisch von Benzaldehyd und Acetondicarbonsäurediäthylester (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **42**, 3689). Aus Benzaläthylamin und Acetondicarbonsäurediäthylester in Benzol (P.-K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137—140°. Unlöslich in Wasser. — Das Hydrochlorid liefert bei der Oxydation mit heißer Chromessigsäure 1-Äthyl-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester. — Hydrochlorid. F: 152—153°. Unlöslich in Wasser und Benzol. — $C_{25}H_{29}O_5N + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118—120°. — $2C_{25}H_{29}O_5N + 2HCl + PtCl_4$.

1.2.6-Triphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{29}H_{29}O_5N =$ $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC$—CO—$CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_6H_5 \cdot HC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von 1 Mol Acetondicarbonsäurediäthylester mit 2 Mol Benzalanilin oder mit 1 Mol Benzalanilin und 1 Mol Benzaldehyd in Alkohol (MAYER, *Bl.* [3] **33**, 499). — Blättchen (aus Benzol). F: 124° (M.). Leicht löslich in Benzol und Äther, ziemlich schwer in siedendem Alkohol (M.). — $C_{29}H_{29}O_5N + HCl$. F: 145° (Zers.) (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **42**, 3693). Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer in Alkohol.

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_5N$.

2-[1.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carboyl-(3)]-benzoesäure, 1.4-Dioxo-3-[2-carboxy-benzoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{17}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.4-Dioxy-3-[2-carboxy-benzoyl]-isochinolin, S. 379.

C_6H_4<CO—$CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ / CO—NH>

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_5N$.

4-Oxo-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{19}H_{13}O_5N$ = $HO_2C\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), S. 273.

1-Methyl-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{20}H_{15}O_5N$ = $HO_2C\cdot C$——CO——$C\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Verseifen mit siedender alkoh. Kalilauge (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B.* **42**, 2024; P.-K., *B.* **42**, 3687; Ж. **42** [1910], 311; P.-K., SCH., *B.* **43** [1910], 205). — Körner mit 1 $C_2H_4O_2$ (aus Essigsäure). F: 270° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in heißem verdünntem Alkohol und heißer Essigsäure, unlöslich in Wasser.

1-Methyl-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{24}H_{23}O_5N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$——CO——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester durch Erwärmen mit 5%iger alkoh. Kalilauge und Behandeln des Reaktionsprodukts in wäßr. Lösung mit Methyljodid (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B.* **42**, 2024). Aus den Hydrochloriden der beiden Formen des 1-Methyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylesters durch Oxydation mit heißer Chromessigsäure (P.-K., *B.* **42**, 3686). Aus dem Silbersalz der 1-Methyl-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) durch Kochen mit Äthyljodid (P.-K., *B.* **42**, 3687). — Krystalle (aus Alkohol). F: 244°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

1-Äthyl-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{21}H_{17}O_5N$ = $HO_2C\cdot C$——CO——$C\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_2H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **42**, 3692). — Krystalle. F: 248—250° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $Ag_2C_{21}H_{15}O_5N$. Unlöslich in Wasser.

1-Äthyl-2.6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{25}H_{25}O_5N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$——CO——$C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_2H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5$. *B.* Aus den Hydrochloriden der beiden Formen des 1-Äthyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylesters durch Oxydation mit heißer Chromessigsäure (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **42**, 3691). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 189—190°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther.

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-29}O_5N$.

4-[2-Carboxy-benzoyl]-naphthalin-[dicarbonsäure-(1.8)-imid], 4-[2-Carboxy-benzoyl]-naphthalsäure-imid $C_{20}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei wiederholtem Eindampfen von 4-[2-Carboxy-benzoyl]-naphthalsäure mit Ammoniak (GRAEBE, *A.* **327**, 101). — Schmilzt oberhalb 300°.

H / N / OC CO / $CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_6N$.

1. **3.4-Dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)** $C_6H_5O_6N$ = OC——CO / $HO_2C\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CO_2H$.

1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5) $C_{12}H_9O_6N$ = OC——CO / $HO_2C\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3.4-dioxy-pyrrol-dicarbonsäure (2.5), vgl. S. 275.

1-o-Tolyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5) $C_{13}H_{11}O_6N$ =

OC——————CO
$HO_2C\cdot HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 1-o-Tolyl-3.4-dioxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5), vgl. S. 275.

2. Oxo-carbonsäuren $C_7H_7O_6N$.

1. *2.6-Dioxo-piperidin-dicarbonsäure-(4.4)* $C_7H_7O_6N$ = $H_2C\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2$
OC——NH——CO

bezw. desmotrope Formen.

Diäthylester $C_{11}H_{15}O_6N$ = $H_2C\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2$
OC———NH———CO. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Chloralammoniak auf Dinatriummalonsäurediäthylester in Alkohol; man gewinnt den freien Diäthylester über das Silbersalz (ZWERGER, *M.* **24**, 740). — Nadeln mit $^1/_2H_2O$. Wird bei 105° wasserfrei. F: 195—196°. Löslich in Äther und heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in verdünntem, sehr leicht in absolutem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub schwachen Pyridingeruch. Mit Ferrichlorid entsteht eine rote Färbung. — $NaC_{11}H_{14}O_6N + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in ca. 100 Tln. heißem Wasser; sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $AgC_{11}H_{14}O_6N$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_{14}O_6N)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

2. *2.5-Dioxo-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4)* $C_7H_7O_6N$ =
$HO_2C\cdot CH_2\cdot HC$———$CH\cdot CO_2H$
OC·NH·CO.

Diamid $C_7H_9O_4N_3$ = $H_2N\cdot OC\cdot CH_2\cdot HC$———$CH\cdot CO\cdot NH_2$
OC·NH·CO. *B.* Beim Aufbewahren von Propan-α.α.β.γ-tetracarbonsäure-tetraäthylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1007). — Prismen (aus Wasser). F: 237—238° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

3. 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_9H_{11}O_6N$ =

$HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2H$
OC—NH—CO.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin, β.β-Dimethyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-imid $C_9H_9O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CN$
OC—NH—CO. *B.* Bei der Einw. von Aceton auf Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 439). — Blättchen. F: 216—217°; schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure (GUA., GR.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 310—320° unter Methan-Entwicklung (GUA., GR.). Gibt mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure eine gelbe Färbung (GUA., GR.). — $NH_4C_9H_8O_2N_3$. Krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser (GUA., GR.). — Silbersalz. Niederschlag. Löslich in verd. Salpetersäure (GUA., *C.* **1901** I, 578).

2.6-Dioxo-1.4.4-trimethyl-3.5-dicyan-piperidin, β.β-Dimethyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-methylimid $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CN$
$OC\cdot N(CH_3)\cdot CO$. *B.* Aus Aceton, Cyanessigester und Methylamin in Alkohol (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 578). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163—163,5°. Sehr schwer löslich in Äther, sehr leicht in Pyridin. 100 Tle. Wasser lösen bei 11° 0,14 Tle. Substanz; 100 Tle. 90%iger Alkohol lösen bei 17° 1,4 Tle. Substanz. — Liefert mit Brom in Essigsäure 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-1.4.4-trimethyl-3.5-dicyan-piperidin. Gibt mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure eine gelbe Färbung. — $AgC_{10}H_{10}O_2N_3$. Niederschlag. — $Ag_2C_{10}H_9O_2N_3$. Zersetzlicher Niederschlag.

1-Äthyl-2.6-dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin, β.β-Dimethyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-äthylimid $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CN$
$OC\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$. *B.* Aus Aceton, Cyanessigester und Äthylamin in Alkohol (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 578). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 110,5—111,5°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Pyridin; leicht löslich in Alkalilauge. — Die alkal. Lösung gibt bei Zusatz von Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure einen zunächst farblosen, dann gelben Niederschlag.

1-Benzyl-2.6-dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin, β.β-Dimethyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-benzylimid $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{matrix} NC \cdot HC \text{——} C(CH_3)_2 \text{——} CH \cdot CN \\ OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus Aceton, Cyanessigester und Benzylamin in 95%igem Alkohol, neben Cyanacetyl-benzylamin (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 578). — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 149—150°. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in Kalilauge; wird aus der Lösung durch verd. Schwefelsäure wieder gefällt. — Gibt mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure keine Färbung.

1.1'-Äthylen-bis-[2.6-dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin], N.N'-Äthylen-bis-[β.β-dimethyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid] $C_{20}H_{20}O_4N_6$ = $\left[(CH_3)_2C{<}{\begin{matrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{matrix}}{>}N \cdot CH_2-\right]_2$. *B.* Aus Aceton, Cyanessigester und Äthylendiamin in absol. Alkohol (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 578). — Krystalle (aus Alkohol). F: 287—290° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser; löslich in Alkalilauge.

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α'-Dibrom-β.β-dimethyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_9H_7O_2N_3Br_2$ = $\begin{matrix} NC \cdot BrC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CN \\ OC \text{——} NH \text{——} CO \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Bromwasser auf 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin (GUARESCHI, GRANDE, *Atti Accad. Torino* **34**, 931; *C.* **1899** II, 439). — F: 190—195°. — Gibt mit 40%iger Essigsäure auf dem Wasserbad [3.3-Dimethyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid (S. 362).

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-1.4.4-trimethyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α'-Dibrom-β.β-dimethyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-methylimid $C_{10}H_9O_2N_3Br_2$ = $\begin{matrix} NC \cdot BrC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CN \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 2.6-Dioxo-1.4.4-trimethyl-3.5-dicyan-piperidin und Brom in Essigsäure (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 578). — Krystalle. F: 144—145°. Zersetzt sich bei 200°. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssiger 50%iger Essigsäure [3.3-Dimethyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-methylimid (S. 362).

1-Äthyl-3.5-dibrom-2.6-dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α'-Dibrom-β.β-dimethyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-äthylimid $C_{11}H_{11}O_2N_3Br_2$ = $\begin{matrix} NC \cdot BrC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CN \\ OC \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Äthyl-2.6-dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin und Brom in Eisessig (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino* [2] **50**, 243; *C.* **1901** I, 578). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130—132°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Essigsäure. — Gibt beim Erhitzen mit 50%iger Essigsäure [3.3-Dimethyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-äthylimid (S. 363).

4. 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_{13}O_6N$ = $\begin{matrix} HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CO_2H \\ OC \text{——} NH \text{——} CO \end{matrix}$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-äthyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} NC \cdot HC \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CN \\ OC \text{——} NH \text{——} CO \end{matrix}$. *B.* Aus Methyläthylketon, Cyanessigester und wäßr. Ammoniak (GRANDE, *C.* **1897** I, 903; GUARESCHI, GR., *C.* **1898** II, 544). — Blättchen. F: 193° (GR.; GUA., GR.). — Ist beständig gegen überschüssige Alkalien oder Säuren (GUA., GR.). Zersetzt sich in neutraler wäßriger oder schwach alkalischer Lösung (Ammoniak-, Soda- oder besser Magnesiumhydroxyd-Lösung) in 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril (S. 278) und Äthan (GUA., GR.; GUA., *C.* **1901** I, 578). Gibt bei Behandlung mit Bromwasser 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin (GUA., GR.). — Bildet ein Ammoniumsalz (GUA., GR.).

2.6-Dioxo-1.4-dimethyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-äthyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-methylimid $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix} NC \cdot HC \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CN \\ OC \text{——} N(CH_3) \text{——} CO \end{matrix}$. *B.* Aus Methyläthylketon, Cyanessigester und Methylamin in Alkohol (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 579). — Blättchen (aus Alkohol). F: 192,5°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Pyridin. — Zersetzt sich nach dem Neutralisieren mit Ammoniak in Äthan und eine nicht näher beschriebene Verbindung (vielleicht β-Methyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-methylimid). — Gibt mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

2.6-Dioxo-4-methyl-1.4-diäthyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-äthyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-äthylimid $C_{12}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{c} NC\cdot HC\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH\cdot CN \\ OC\text{——}N(C_2H_5)\text{——}CO \end{array}$. *B.* Aus Methyläthylketon, Cyanessigester und Äthylamin in Alkohol (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 579). — Blättchen. F: 146—147,5°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Die mit Ammoniak neutralisierte wäßr. Lösung entwickelt Äthan.

1-Allyl-2.6-dioxo-4-methyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-äthyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-allylimid $C_{13}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{c} NC\cdot HC\text{——}C(CH_3)(C_2H_5)\text{——}CH\cdot CN \\ OC\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus Methyläthylketon, Cyanessigester und Allylamin in Alkohol (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 579). — Nadeln (aus Wasser). F: 91—92°. Sehr schwer löslich in Wasser mit saurer Reaktion.

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α'-Dibrom-β-methyl-β-äthyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{10}H_9O_2N_3Br_2 = \begin{array}{c} NC\cdot BrC\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CBr\cdot CN \\ OC\text{——}NH\text{——}CO \end{array}$. *B.* Aus 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin und Bromwasser (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1898 II, 545). — Prismen (aus Wasser) (GUA., GR., *C.* 1898 II, 545). — Gibt beim Erhitzen für sich auf ca. 110° (GUA., GR., *C.* 1899 II, 439) oder mit 50%iger Essigsäure (GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] 50, 246; *C.* 1901 I, 579) [3-Methyl-3-äthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid (S. 363).

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α'-Dibrom-β-methyl-β-äthyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-methylimid $C_{11}H_{11}O_2N_3Br_2 = \begin{array}{c} NC\cdot BrC\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CBr\cdot CN \\ OC\text{——}N(CH_3)\text{——}CO \end{array}$. *B.* Aus 2.6-Dioxo-1.4-dimethyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin und Brom in Eisessig (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino* [2] 50, 249; *C.* 1901 I, 579). — Prismatische Krystalle. F: 106—107,5°. — Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Essigsäure [3-Methyl-3-äthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-methylimid.

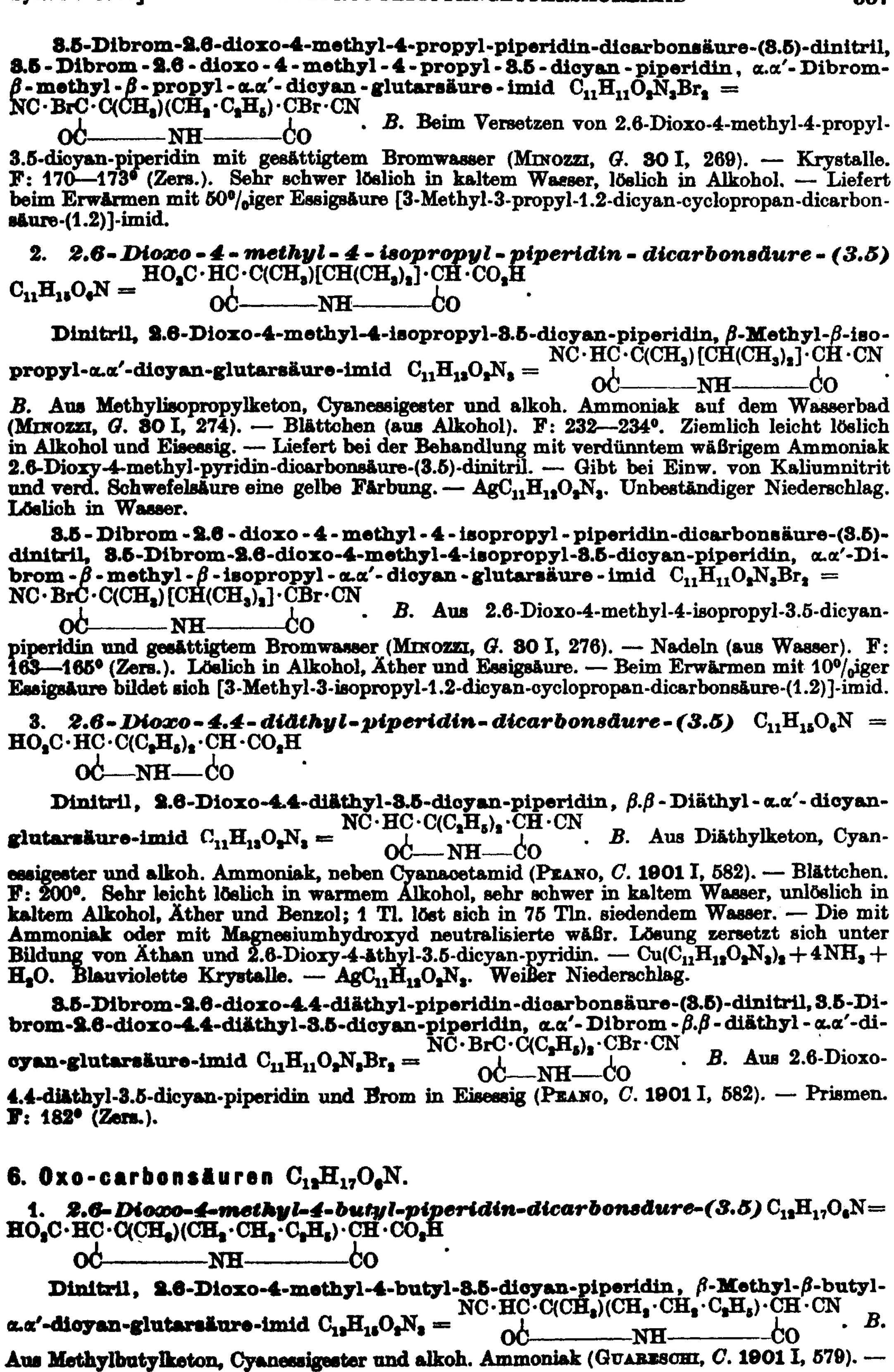
3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-1.4-diäthyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α'-Dibrom-β-methyl-β-äthyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-äthylimid $C_{12}H_{13}O_2N_3Br_2 = \begin{array}{c} NC\cdot BrC\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CBr\cdot CN \\ OC\text{——}N(C_2H_5)\text{——}CO \end{array}$. *B.* Analog 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 579). — Krystalle (aus Wasser). F: 112—115°. — Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Essigsäure [3-Methyl-3-äthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-äthylimid.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{15}O_6N$.

1. ***2.6-Dioxo-4-methyl-4-propyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{11}H_{15}O_6N = \begin{array}{c} HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CO_2H \\ OC\text{——}NH\text{——}CO \end{array}$.

Dinitril, **2.6-Dioxo-4-methyl-4-propyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-propyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid** $C_{11}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{c} NC\cdot HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CN \\ OC\text{——}NH\text{——}CO \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Methylpropylketon auf Cyanessigester in alkoh. Ammoniak (MINOZZI, *G.* 30 I, 266). — Krystalle (aus Wasser). F: 201—202°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. — Das Ammoniumsalz zersetzt sich in wäßr. Lösung, besonders beim Erwärmen, in 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril (S. 278), Propan und Blausäure. — Gibt mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure eine gelbe Färbung. — $NH_4C_{11}H_{12}O_2N_3$. Krystallinische Masse. F: 192—193° (Zers.).

2.6-Dioxo-1.4-dimethyl-4-propyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-propyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-methylimid $C_{12}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{c} NC\cdot HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CN \\ OC\text{——}N(CH_3)\text{——}CO \end{array}$. *B.* Aus Methylpropylketon, Cyanessigester und Methylamin in Alkohol, neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 208° (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 579). — Blättchen (aus Wasser). F: 134—135,5°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser mit saurer Reaktion; ziemlich leicht löslich in Alkalien. — Die mit Ammoniak neutralisierte wäßrige Lösung entwickelt Propan. — Beim Versetzen der alkal. Lösung mit Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure entsteht ein zunächst farbloser, dann gelber Niederschlag.



3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-propyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-propyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α'-Dibrom-β-methyl-β-propyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{11}H_{11}O_2N_3Br_2$ = $NC\cdot BrC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CBr\cdot CN$ / OC——NH——CO. *B.* Beim Versetzen von 2.6-Dioxo-4-methyl-4-propyl-3.5-dicyan-piperidin mit gesättigtem Bromwasser (MINOZZI, *G.* **30** I, 269). — Krystalle. F: 170—173° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit 50%iger Essigsäure [3-Methyl-3-propyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid.

2. ***2.6-Dioxo-4-methyl-4-isopropyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{11}H_{15}O_6N$ = $HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO_2H$ / OC——NH——CO.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-isopropyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-isopropyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CN$ / OC——NH——CO. *B.* Aus Methylisopropylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (MINOZZI, *G.* **30** I, 274). — Blättchen (aus Alkohol). F: 232—234°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert bei der Behandlung mit verdünntem wäßrigem Ammoniak 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril. — Gibt bei Einw. von Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure eine gelbe Färbung. — $AgC_{11}H_{12}O_2N_3$. Unbeständiger Niederschlag. Löslich in Wasser.

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-isopropyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-isopropyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α'-Dibrom-β-methyl-β-isopropyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{11}H_{11}O_2N_3Br_2$ = $NC\cdot BrC\cdot C(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot CBr\cdot CN$ / OC——NH——CO. *B.* Aus 2.6-Dioxo-4-methyl-4-isopropyl-3.5-dicyan-piperidin und gesättigtem Bromwasser (MINOZZI, *G.* **30** I, 276). — Nadeln (aus Wasser). F: 163—165° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure. — Beim Erwärmen mit 10%iger Essigsäure bildet sich [3-Methyl-3-isopropyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid.

3. ***2.6-Dioxo-4.4-diäthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{11}H_{15}O_6N$ = $HO_2C\cdot HC\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH\cdot CO_2H$ / OC—NH—CO.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-diäthyl-3.5-dicyan-piperidin, β.β-Diäthyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH\cdot CN$ / OC—NH—CO. *B.* Aus Diäthylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak, neben Cyanacetamid (PEANO, *C.* **1901** I, 582). — Blättchen. F: 200°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol; 1 Tl. löst sich in 75 Tln. siedendem Wasser. — Die mit Ammoniak oder mit Magnesiumhydroxyd neutralisierte wäßr. Lösung zersetzt sich unter Bildung von Äthan und 2.6-Dioxy-4-äthyl-3.5-dicyan-pyridin. — $Cu(C_{11}H_{12}O_2N_3)_2 + 4NH_3 + H_2O$. Blauviolette Krystalle. — $AgC_{11}H_{12}O_2N_3$. Weißer Niederschlag.

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4.4-diäthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4.4-diäthyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α'-Dibrom-β.β-diäthyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{11}H_{11}O_2N_3Br_2$ = $NC\cdot BrC\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CBr\cdot CN$ / OC—NH—CO. *B.* Aus 2.6-Dioxo-4.4-diäthyl-3.5-dicyan-piperidin und Brom in Eisessig (PEANO, *C.* **1901** I, 582). — Prismen. F: 182° (Zers.).

6. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{17}O_6N$.

1. ***2.6-Dioxo-4-methyl-4-butyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{12}H_{17}O_6N$ = $HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CO_2H$ / OC——NH——CO.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-butyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-butyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CN$ / OC——NH——CO. *B.* Aus Methylbutylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 579). —

Blättchen (aus Wasser). F: 180—182°. 1 Tl. löst sich bei 14° in 620 Tln. Wasser; löslich in Alkohol, Essigsäure und Äther, sehr leicht löslich in Aceton und Pyridin; leicht löslich in Alkalien. — Die mit Ammoniak neutralisierte wäßrige Lösung zersetzt sich unter Bildung von Butan und 2.6-Dioxy-4-methyl-3.5-dicyan-pyridin. — $AgC_{12}H_{14}O_2N_3$. Niederschlag. Löslich in siedendem Wasser.

2.6-Dioxo-1.4-dimethyl-4-butyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-butyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-methylimid $C_{13}H_{17}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} NC\cdot HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CN \\ OC\text{———}N(CH_3)\text{———}CO \end{array}$. *B.* Aus Methylbutylketon, Cyanessigester und Methylamin in Alkohol (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 580). — Prismen (aus 60%igem Alkohol). F: 123°.

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-butyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-butyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α′-Dibrom-β-methyl-β-butyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-imid $C_{12}H_{13}O_2N_3Br_2$ = $\begin{array}{l} NC\cdot BrC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CBr\cdot CN \\ OC\text{———}NH\text{———}CO \end{array}$. *B.* Aus 2.6-Dioxo-4-methyl-4-butyl-3.5-dicyan-piperidin und Brom in Eisessig (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino* [2] **50**, 255; *C.* **1901** I, 579). — Krystalle. F: 128—129°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit 50%iger Essigsäure [3-Methyl-3-butyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid.

2. ***2.6-Dioxo-4-methyl-4-isobutyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{12}H_{17}O_6N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO_2H \\ OC\text{———}NH\text{———}CO \end{array}$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-isobutyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-isobutyl-α α′-dicyan-glutarsäure-imid $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} NC\cdot HC\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CN \\ OC\text{———}NH\text{———}CO \end{array}$. *B.* Aus Methylisobutylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 580). — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 241° bis 242°. Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

3. ***2.6-Dioxo-4-äthyl-4-propyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{12}H_{17}O_6N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\cdot C(C_2H_5)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CO_2H \\ OC\text{———}NH\text{———}CO \end{array}$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-äthyl-4-propyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Äthyl-β-propyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-imid $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} NC\cdot HC\cdot C(C_2H_5)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CN \\ OC\text{———}NH\text{———}CO \end{array}$. *B.* Aus Äthylpropylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 580). — Blättchen (aus 60%igem Alkohol). F: 216—217°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Pyridin. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Blausäure. Zersetzt sich in wäßr. Lösung auf Zusatz von verd. Ammoniak oder Magnesiumhydroxyd in Äthan und 2.6-Dioxy-4-propyl-3.5-dicyan-pyridin.

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-äthyl-4-propyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-äthyl-4-propyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α′-Dibrom-β-äthyl-β-propyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-imid $C_{12}H_{13}O_2N_3Br_2$ = $\begin{array}{l} NC\cdot BrC\cdot C(C_2H_5)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CBr\cdot CN \\ OC\text{———}NH\text{———}CO \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 2.6-Dioxo-4-äthyl-4-propyl-3.5-dicyan-piperidin in Eisessig (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino* [2] **50**, 266; *C.* **1901** I, 580). — Prismen. F: 159—161°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit 50%iger Essigsäure [3-Äthyl-3-propyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid.

7. **2.6-Dioxo-4.4-dipropyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)** $C_{13}H_{19}O_6N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ OC\text{———}NH\text{———}CO \end{array}$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-dipropyl-3.5-dicyan-piperidin, β.β-Dipropyl-α.α′-dicyan-glutarsäure-imid $C_{13}H_{17}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} NC\cdot HC\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH\cdot CN \\ OC\text{———}NH\text{———}CO \end{array}$. *B.* Aus Dipropylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 581). — Nadeln oder prismatische

Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 220,5°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Pyridin. — Gibt in wäßr. Lösung auf Zusatz von Ammoniak oder Magnesiumhydroxyd 2.6-Dioxy-4-propyl-3.5-dicyan-pyridin (S. 279) und Propan.

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4.4-dipropyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4.4-dipropyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α'-Dibrom-β.β-dipropyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{13}H_{15}O_2N_3Br_2$ = $\begin{array}{l} NC\cdot BrC\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CBr\cdot CN \\ OC \text{———} NH \text{———} CO \end{array}$. *B.* Aus 2.6-Dioxo-4.4-dipropyl-3.5-dicyan-piperidin und Brom in Eisessig (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino* [2] **50**, 271; *C.* **1901** I, 581). — Blättchen. F: 136—138°. Löslich in Essigsäure.

8. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{21}O_6N$.

1. *2.6-Dioxo-4-methyl-4-n-hexyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*
$C_{14}H_{21}O_6N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H \\ OC \text{————} NH \text{————} CO \end{array}$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-n-hexyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-n-hexyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{14}H_{19}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} NC\cdot HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CN \\ OC \text{————} NH \text{————} CO \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Cyanessigester auf Methyl-n-hexyl-keton und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, GRANDE, *C.* **1899** II, 439). — Blättchen. F: 156—157°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Zersetzt sich in neutraler wäßriger Lösung in Hexan und 2.6-Dioxy-4-methyl-3.5-dicyan-pyridin.

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-n-hexyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-n-hexyl-3.5-dicyan-piperidin, α.α'-Dibrom-β-methyl-β-n-hexyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{14}H_{17}O_2N_3Br_2$ = $\begin{array}{l} NC\cdot BrC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3)\cdot CBr\cdot CN \\ OC \text{————} NH \text{————} CO \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 2.6-Dioxo-4-methyl-4-n-hexyl-3.5-dicyan-piperidin in Eisessig (GUARESCHI, GRANDE, *Atti Accad. Torino* **34**, 935; *C.* **1899** II, 439).—Krystalle. F: 135°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und verdünnter Essigsäure, löslich in konz. Essigsäure. — Liefert beim Erhitzen mit 50%iger Essigsäure [3-Methyl-3-n-hexyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid.

2. *2.6-Dioxo-4-methyl-4-isohexyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)*
$C_{14}H_{21}O_6N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO_2H \\ OC \text{————} NH \text{————} CO \end{array}$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-isohexyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-isohexyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{14}H_{19}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} NC\cdot HC\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CN \\ OC \text{————} NH \text{————} CO \end{array}$. *B.* Aus Methylisohexylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 580). — Blättchen (aus Alkohol). F: 166,5—168,5°. Sehr schwer löslich in Wasser.

9. 2.6-Dioxo-4-methyl-4-n-nonyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)

$C_{17}H_{27}O_6N$ = $\begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H \\ OC \text{————} NH \text{————} CO \end{array}$.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-n-nonyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-n-nonyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{17}H_{25}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} NC\cdot HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CN \\ OC \text{————} NH \text{————} CO \end{array}$. *B.* Aus Methyl-n-nonyl-keton oder aus Rautenöl durch Einw. von Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 580). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136,5—137,5°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. — Das Ammoniumsalz zersetzt sich in wäßr. Lösung in Nonan und 2.6-Dioxy-4-methyl-3.5-dicyan-pyridin. — $NH_4C_{17}H_{24}O_2N_3$.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_3O_6N$.

1. *2.4.5.6-Tetraoxo-piperidin-carbonsäure-(3)* $C_6H_3O_6N$ = $\begin{array}{l}OC\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{array}$.

2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_8H_9O_5N_3$ = $\begin{array}{l}HO\cdot N:C\cdot C(:NH)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \quad OC—NH—CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester in essigsaurer Lösung (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1741). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Löst sich in Soda-Lösung mit roter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure und fällt aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes oder Ammoniumsalzes gibt mit Ferrosulfat eine tiefblaue Lösung, aus der sich beim Kochen ein indigoblauer Niederschlag abscheidet. — Natriumsalz. Ziegelrotes Pulver.

2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-piperidin-carbonsäure-(3)-nitril, 2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-3-cyan-piperidin $C_6H_4O_3N_4$ = $\begin{array}{l}HO\cdot N:C\cdot C(:NH)\cdot CH\cdot CN\\ \quad OC—NH—CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril in Essigsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1745). — Gelbes Krystallpulver. Verbrennt beim Erhitzen. — Ist gegen siedende Salzsäure ziemlich beständig. Gibt mit Ferrosulfat in neutraler Lösung eine tiefblaue Färbung.

2. *2.3.5.6-Tetraoxo-piperidin-carbonsäure-(4)* $C_6H_3O_6N$ = $\begin{array}{l}OC\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\\ OC—NH—CO\end{array}$.

2.3.5.6-Tetraoxo-piperidin-carbonsäure-(4)-amid $C_6H_4O_5N_2$ = $\begin{array}{l}OC\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CO\\ OC—NH—CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dioxo-3.5-bis-phenylimino-piperidin-carbonsäure-(4)-amid mit Salzsäure im Rohr auf 100° (RUHEMANN, *B.* **21**, 1248). — Gelbbraune Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen (R.). Löslich in Ammoniak mit gelber Farbe (R.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalilauge unter Bildung von Ammoniak, Essigsäure und Oxalsäure (R.; R., ALLHUSEN, *B.* **27**, 579). Gibt mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung einen gelben, gelatinösen Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit, besonders in der Wärme, schwarz färbt (R.). — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung (R.).

2.6-Dioxo-3.5-bis-phenylimino-piperidin-carbonsäure-(4)-amid $C_{18}H_{14}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot N:C\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot C:N\cdot C_6H_5\\ \quad OC—NH—CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 3.3.5-Trichlor-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4)-amid mit Anilin in absol. Alkohol (RUHEMANN, *B.* **21**, 1248; R., ALLHUSEN, *B.* **27**, 579). — Rotes Pulver (aus Salzsäure durch Ammoniak). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol (R.). Sehr leicht löslich in Salzsäure mit tiefroter Farbe, schwerer in wäßr. Ammoniak (R.). — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Eisessig (R.). Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100° erhält man die vorangehende Verbindung (R.).

2.6-Dioxo-3.5-bis-o-tolylimino-piperidin-carbonsäure-(4)-amid $C_{20}H_{18}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ \quad OC—NH—CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 3.3.5-Trichlor-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4)-amid mit o-Toluidin in Alkohol auf dem Wasserbad (RUHEMANN, ORTON, *B.* **27**, 3449). — Braune Krystalle.

2.6-Dioxo-3.5-bis-[2.4-dimethyl-phenylimino]-piperidin-carbonsäure-(4)-amid $C_{22}H_{22}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:C\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot C:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ \quad OC—NH—CO\end{array}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 3.3.5-Trichlor-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4)-amid mit 4-Amino-1.3-dimethyl-benzol in Alkohol (RUHEMANN, ORTON, *B.* **27**, 3450). — Roter Niederschlag.

2. 2.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)

$C_7H_5O_6N$ = $HO_2C\cdot HC\cdot CH:C\cdot CO_2H$
$OC\cdot NH\cdot CO$.

1-Äthyl-6-oxo-2-äthylimino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) bezw. 1-Äthyl-6-äthylamino-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{11}H_{14}O_5N_2$ = $HO_2C\cdot HC$—$CH{=}C\cdot CO_2H$ / $C_2H_5\cdot N:C\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$ bezw. $HO_2C\cdot C$—$CH{=}C\cdot CO_2H$ / $C_2H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$. *B.* Durch mehrwöchige Einw. von $2^0/_0$iger wäßr. Äthylamin-Lösung auf 6-Äthoxy-pyron-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester bei Zimmertemperatur (HAUSSMANN, *A.* **285**, 78). Durch Verseifen von 1-Äthyl-6-oxo-2-äthylimino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3) (s. u.) mit $6^0/_0$iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (H., *A.* **285**, 81). — Krystalle (aus Aceton oder verd. Alkohol). F: 191° (Zers.; im auf ca. 180° vorgeheizten Bad). Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung reagiert sauer. Leicht löslich in Soda-Lösung; fällt auf Zusatz von Mineralsäuren aus der Lösung unverändert wieder aus. — Spaltet beim Erhitzen auf 200° 2 Mol Kohlendioxyd ab. Ist gegen Alkalilauge selbst bei Siedetemperatur ziemlich beständig. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung eine tiefrote Färbung.

1-Äthyl-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3) bezw. 1-Äthyl-6-oxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(5) $C_{11}H_{13}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC$—$CH{=}C\cdot CO_2H$ / $OC\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$—$CH{=}C\cdot CO_2H$ / $HO\cdot C\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$. *B.* Aus 1-Äthyl-6-äthoxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(5) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° oder beim Kochen mit $5^0/_0$iger alkoh. Kalilauge (HAUSSMANN, *A.* **285**, 73, 74). — Krystalle (aus Benzol). F: 103°. — Spaltet beim Erhitzen auf ca. 150° 1 Mol Kohlendioxyd ab. — Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine tief rotviolette Färbung.

1-Äthyl-6-oxo-2-äthylimino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3) bezw. 1-Äthyl-6-äthylamino-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(5) $C_{13}H_{18}O_5N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC$—$CH{=}C\cdot CO_2H$ / $C_2H_5\cdot N:C\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$—$CH{=}C\cdot CO_2H$ / $C_2H_5\cdot NH\cdot C\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$. *B.* Bei mehrstündiger Einw. von $2^0/_0$iger wäßriger Äthylamin-Lösung auf 6-Äthoxy-pyron-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester oder auf 1-Äthyl-6-äthoxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(5) (S. 379) (HAUSSMANN, *A.* **285**, 75). Beim Erhitzen des Äthylaminsalzes des 1-Äthyl-6-äthoxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylesters-(5) in Benzol (H., *A.* **285**, 68). — Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Soda-Lösung; scheidet sich aus der Lösung auf Säurezusatz unverändert wieder ab. — Wird durch Kochen mit $6^0/_0$iger Kalilauge zu 1-Äthyl-6-oxo-2-äthylimino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad zu 1-Äthyl-6(oder 2)-oxo-2(oder 6)-äthylimino-tetrahydropyridin-carbonsäure-(3) (S. 329) verseift. — Äthylaminsalz $C_2H_7N+C_{13}H_{18}O_5N_2$. Pulver. F: 165° (H., *A.* **285**, 77). Leicht löslich in Wasser. Wird durch Mineralsäuren in die Komponenten gespalten.

1-Äthyl-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester bezw. 1-Äthyl-6-oxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{13}H_{17}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC$—$CH{=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$ bezw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C$—$CH{=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $HO\cdot C\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$. *B.* Aus 6-Oxo-2-äthylimino-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Bd. XVIII, S. 507) beim Schmelzen oder beim Behandeln mit absol. Alkohol (HAUSSMANN, *A.* **285**, 91). Aus 6-Äthoxy-pyron-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Bd. XVIII, S. 553) und $2,5^0/_0$iger äther. Äthylamin-Lösung in der Wärme (HAU., *A.* **285**, 90). — Nadeln (aus Petroläther). F: 89,5° (HAU.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer kaltem Petroläther; löslich in heißer Soda-Lösung (HAU.). — Liefert bei längerer Einw. von Ammoniak bei Zimmertemperatur die im folgenden Artikel beschriebene Verbindung (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 244). Das Silbersalz gibt beim Kochen mit Äthyljodid in absol. Äther 1-Äthyl-6-äthoxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (HAU.). — Liefert mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine intensiv rote Färbung (HAU.). — $AgC_{13}H_{16}O_6N$. Niederschlag (HAU.). Lichtbeständig. — Äthylaminsalz $C_2H_7N+C_{13}H_{17}O_6N$. Gelbes Pulver. F: 181° (HAU.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther. Die gelbe wäßrige Lösung reagiert neutral. Ist gegen siedendes Benzol beständig; wird durch Mineralsäuren in die Komponenten gespalten.

1-Äthyl-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3 oder 5)-amid-(5 oder 3) bezw. 1-Äthyl-6-oxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3 oder 5)-amid-(5 oder 3) $C_{11}H_{14}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot NC_5H_2(:O)_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $C_2H_5 \cdot NC_5H(:O)(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch längere Einw. von Ammoniak auf die vorangehende Verbindung in Äther oder Benzol bei Zimmertemperatur (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* 35, 244). Beim Schütteln von 6-Oxo-2-äthylimino-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Bd. XVIII, S. 507) mit 2,5%igem alkoholischem Ammoniak (GUTHZEIT, EYSSEN, *J. pr.* [2] 80, 52). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich von 190° an rot, F: 204° (G., EY.), 184—185° (H., D.). — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung erst nach längerer Zeit eine rötliche Färbung (G., EY.).

1-Phenyl-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester bezw. 1-Phenyl-6-oxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{17}H_{17}O_6N =$ $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC$—$CH$=$C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C$—$CH$=$C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $HO \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$. *B.* Aus 6-Oxo-2-phenylimino-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Bd. XVIII, S. 507) beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Alkohol (BAND, *A.* 285, 112, 113, 115). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (B.). Bei ca. 20° löst sich 1 Tl. in 5300 Tln. Ligroin, 630 Tln. Äther, 180 Tln. absol. Alkohol und 43 Tln. Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser (B.). Löslich in siedender Soda-Lösung, leicht löslich in kalter verdünnter Kalilauge und kaltem verdünntem Ammoniak (B.). — Das Silbersalz gibt beim Erwärmen mit Äthyljodid in absol. Äther 1-Phenyl-6-äthoxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (B.). Liefert beim Kochen mit Anilin eine bei 265° schmelzende Verbindung $C_{25}H_{19}O_4N_3$ (B.). — Mit Eisenchlorid in Alkohol entsteht eine tief rotviolette Färbung (B.). — Ammoniumsalz. Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol und Äther (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* 35, 244). — Natriumsalz. Krystalle. Schwer löslich (B.). — Kaliumsalz. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (B.). — $AgC_{17}H_{16}O_6N$. Niederschlag (B.).

1-Phenyl-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3 oder 5)-amid-(5 oder 3) bezw. 1-Phenyl-6-oxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3 oder 5)-amid-(5 oder 3) $C_{15}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NC_5H_2(:O)_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NC_5H(:O)(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von 2,5%igem alkoholischem Ammoniak auf 6-Oxo-2-phenylimino-[1.2-pyran]-dihydrid-(3.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Bd. XVIII, S. 507) (GUTHZEIT, EYSSEN, *J. pr.* [2] 80, 56). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 271°. Ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und anderen indifferenten Lösungsmitteln. Gibt nach mehrstündigem Aufbewahren in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

3. 2.6-Dioxo-4-methyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)

$C_8H_7O_6N =$ $HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3):C \cdot CO_2H$ / OC—NH—CO.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-3.5-dicyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, *β*-Methyl-*α.γ*-dicyan-glutaconsäure-imid $C_8H_5O_2N_3 =$ $NC \cdot HC \cdot C(CH_3):C \cdot CN$ / OC—NH—CO ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril (S. 278).

4. [3.3-Dimethyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid

$C_9H_9O_6N = (CH_3)_2C<\begin{matrix}C(CO_2H) \cdot CO \\ C(CO_2H) \cdot CO\end{matrix}>NH$.

Dinitril, [3.3-Dimethyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_9H_7O_2N_3 = (CH_3)_2C<\begin{matrix}C(CN) \cdot CO \\ C(CN) \cdot CO\end{matrix}>NH$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin mit 40%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1899 II, 439). — Prismen. F: 242° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. — Silbersalz. Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

[3.3-Dimethyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-methylimid $C_{10}H_9O_2N_3 = (CH_3)_2C<\begin{matrix}C(CN) \cdot CO \\ C(CN) \cdot CO\end{matrix}>N \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-1.4.4-trimethyl-3.5-dicyan-piperidin mit 50%iger Essigsäure (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 578). — Nadeln (aus Alkohol oder durch Sublimation). F: 241,5°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr leicht in Pyridin.

[3.3 - Dimethyl - 1.2 - dicyan - cyclopropan - dicarbonsäure - (1.2)] - äthylimid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = (CH_3)_2C\left\langle\begin{matrix}C(CN)\cdot CO\\ \vert\\ C(CN)\cdot CO\end{matrix}\right\rangle N\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Äthyl-3.5-dibrom-2.6-dioxo-4.4-dimethyl-3.5-dicyan-piperidin mit 50%iger Essigsäure (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 578). — Krystalle (aus Alkohol). F: 211°. Ist sublimierbar. Sehr schwer löslich in Wasser.

5. [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid

$C_{10}H_{11}O_6N = \begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot CO\\ \vert\\ C(CO_2H)\cdot CO\end{matrix}\right\rangle NH.$

Dinitril, [3-Methyl-3-äthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{10}H_9O_2N_3 = \begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}C(CN)\cdot CO\\ \vert\\ C(CN)\cdot CO\end{matrix}\right\rangle NH.$ *B.* Aus 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin durch kurzes Erhitzen auf ca. 110° (GUARESCHI, GRANDE, *Atti Accad. Torino* **34**, 925; *C.* **1899** II, 439) oder durch Erhitzen mit 40 oder 50%iger Essigsäure (GUA., GR.; GUA., *Mem. Accad. Torino* [2] **50**, 246; *C.* **1901** I, 579). — Prismen (aus Essigsäure). F: 220—225° (GUA.). Schwer löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert sauer (GUA., GR.; GUA.). — Spaltet bei der Destillation mit Natronlauge 1 Mol Ammoniak ab unter Bildung einer in Wasser schwer löslichen Säure vom Schmelzpunkt 184° (GUA., GR.). — Silbersalz. Niederschlag (GUA., GR.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak.

[3-Methyl-3-äthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-methylimid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}C(CN)\cdot CO\\ \vert\\ C(CN)\cdot CO\end{matrix}\right\rangle N\cdot CH_3.$ *B.* Durch Kochen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-1.4-dimethyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin mit 50%iger Essigsäure (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 579). — Nadeln. F: 161—162°. Sublimierbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

[3-Methyl-3-äthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-äthylimid $C_{12}H_{13}O_2N_3 = \begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}C(CN)\cdot CO\\ \vert\\ C(CN)\cdot CO\end{matrix}\right\rangle N\cdot C_2H_5.$ *B.* Durch Kochen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-1.4-diäthyl-3.5-dicyan-piperidin mit 50%iger Essigsäure (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 579). — Nadeln (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 155,5°. Sublimierbar. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Pyridin, leicht löslich in heißem Alkohol.

6. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{13}O_6N$.

1. *[3-Methyl-3-propyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid* $C_{11}H_{13}O_6N = \begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot CO\\ \vert\\ C(CO_2H)\cdot CO\end{matrix}\right\rangle NH.$

Dinitril, [3-Methyl-3-propyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}C(CN)\cdot CO\\ \vert\\ C(CN)\cdot CO\end{matrix}\right\rangle NH.$ *B.* Durch Erhitzen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-propyl-3.5-dicyan-piperidin mit 50%iger Essigsäure (MINOZZI, *G.* **30** I, 269). — Blättchen (aus Essigsäure), Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich von 175° an; F: 183° (M.), 183—184° (GUARESCHI, *C.* **1901** I, 579). Fast unlöslich in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung reagiert stark sauer (M.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Natronlauge 3-Methyl-3-propyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-dinitril-(1.2) (M.). — Die ammoniakalische Lösung liefert mit Bleiacetat oder Quecksilberchlorid in siedendem Wasser unlösliche Niederschläge (M.). — $AgC_{11}H_{10}O_2N_3$. Niederschlag (M.). Färbt sich am Licht braun. Wird von warmem Wasser zersetzt.

2. *[3-Methyl-3-isopropyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid* $C_{11}H_{13}O_6N = \begin{matrix}CH_3\\ (CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot CO\\ \vert\\ C(CO_2H)\cdot CO\end{matrix}\right\rangle NH.$

Dinitril, [3-Methyl-3-isopropyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = \begin{matrix}CH_3\\ (CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>C\left\langle\begin{matrix}C(CN)\cdot CO\\ \vert\\ C(CN)\cdot CO\end{matrix}\right\rangle NH.$ *B.* Aus 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-isopropyl-3.5-dicyan-piperidin durch längeres Kochen mit 10%iger Essigsäure (MINOZZI, *G.* **30** I, 277). — Prismen. Zersetzt sich von ca. 220° an; F: ca. 240°. Schwer löslich in Wasser.

Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. — $AgC_{11}H_{10}O_2N_3$. Niederschlag. Zersetzt sich am Licht oder in der Wärme. Löslich in Wasser.

3. *[3.3 - Diäthyl - cyclopropan - tetracarbonsäure - (1.1.2.2)] - 1.2 - imid* $C_{11}H_{13}O_6N = (C_2H_5)_2C\langle C(CO_2H)\cdot CO \,|\, C(CO_2H)\cdot CO \rangle NH$.

Dinitril, [3.3 - Diäthyl - 1.2 - dicyan - cyclopropan - dicarbonsäure - (1.2)] - imid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = (C_2H_5)_2C\langle C(CN)\cdot CO \,|\, C(CN)\cdot CO \rangle NH$. *B.* Durch Erhitzen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4.4-diäthyl-3.5-dicyan-piperidin mit Essigsäure (PEANO, *C.* 1901 I, 582). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 202°. — $AgC_{11}H_{10}O_2N_3$. Niederschlag.

7. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{15}O_6N$.

1. *[3-Methyl-3-butyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid* $C_{12}H_{15}O_6N = \frac{CH_3}{C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2} > C\langle C(CO_2H)\cdot CO \,|\, C(CO_2H)\cdot CO \rangle NH$.

Dinitril, [3-Methyl-3-butyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{12}H_{13}O_2N_3 = \frac{CH_3}{C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2} > C\langle C(CN)\cdot CO \,|\, C(CN)\cdot CO \rangle NH$. *B.* Durch Erhitzen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-butyl-3.5-dicyan-piperidin mit 50%iger Essigsäure (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 579). — Blättchen. F: 188—189°. Löslich in Wasser. — $AgC_{12}H_{12}O_2N_3$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. Ist am Licht beständig.

2. *[3-Äthyl-3-propyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid* $C_{12}H_{15}O_6N = \frac{C_2H_5}{C_2H_5\cdot CH_2} > C\langle C(CO_2H)\cdot CO \,|\, C(CO_2H)\cdot CO \rangle NH$.

Dinitril, [3-Äthyl-3-propyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{12}H_{13}O_2N_3 = \frac{C_2H_5}{C_2H_5\cdot CH_2} > C\langle C(CN)\cdot CO \,|\, C(CN)\cdot CO \rangle NH$. *B.* Durch Erhitzen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-äthyl-4-propyl-3.5-dicyan-piperidin mit 50%iger Essigsäure (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 580). — Krystalle. F: 186—186,5°. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Spaltet beim Erhitzen mit verd. Alkalilauge Ammoniak ab. — Silbersalz. Niederschlag.

8. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{19}O_6N$.

1. *2.6-Dioxo-4-methyl-4-[δ-methyl-γ-pentenyl]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)* $C_{14}H_{19}O_6N = HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CO_2H$ (OC——NH——CO).

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-[δ-methyl-γ-pentenyl]-3.5-dicyan-piperidin $C_{14}H_{17}O_2N_3 = NC\cdot HC\cdot C(CH_3)[CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2]\cdot CH\cdot CN$ (OC——NH——CO). *B.* Aus 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) und Cyanessigester in alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 580). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 183—184,5°. Löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin und Essigsäure, schwer löslich in Wasser. — Verhalten gegen Brom: G.

2. *[3-Methyl-3-n-hexyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid* $C_{14}H_{19}O_6N = \frac{CH_3}{CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2} > C\langle C(CO_2H)\cdot CO \,|\, C(CO_2H)\cdot CO \rangle NH$.

Dinitril, [3-Methyl-3-n-hexyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{14}H_{17}O_2N_3 = \frac{CH_3}{CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2} > C\langle C(CN)\cdot CO \,|\, C(CN)\cdot CO \rangle NH$. *B.* Durch Erhitzen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-n-hexyl-3.5-dicyan-piperidin mit 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (GUARESCHI, GRANDE, *C.* 1899 II, 439). — Blättchen. F: 154—155°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6N$.

Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_9O_6N$.

1. ***3.5-Dioxo-2-diacetylmethyl-Δ^1-pyrrolin-carbonsäure-(4)*** $C_{10}H_9O_6N$ =
$HO_2C \cdot HC$——CO
$OC \cdot N : C \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$.

5-Oxo-3-imino-2-diacetylmethyl-Δ^1-pyrrolin-carbonsäure-(4)-äthylester, „Dicyanmalonester-acetylacetonlactam" $C_{12}H_{14}O_5N_2$ =
$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC$——C:NH
$OC \cdot N : C \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton und α-Dicyanmalonester (Bd. III, S. 850) in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (TRAUBE, *A.* **332**, 132). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 135°. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure Dicyanmalonäthylestersäure (Bd. III, S. 850).

5-Oxo-3-imino-2-diacetylmethyl-Δ^1-pyrrolin-carbonsäure-(4)-nitril, 5-Oxo-3-imino-2-diacetylmethyl-4-cyan-Δ^1-pyrrolin $C_{10}H_9O_3N_3$ =
NC·HC——C:NH
$OC \cdot N : C \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$.
B. Aus Acetylaceton und Dicyan-cyanessigester (Bd. III, S. 851) in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (TRAUBE, A. **332**, 156). — Gelbgrüne Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 175°.

2. ***α-[3.5-Dioxo-4-acetyl-Δ^1-pyrrolinyl-(2)]-acetessigsäure, 3.5-Dioxo-4-acetyl-2-[acetyl-carboxy-methyl]-Δ^1-pyrrolin*** $C_{10}H_9O_6N$ =
$CH_3 \cdot CO \cdot HC$——CO
$OC \cdot N : C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[5-Oxo-3-imino-4-acetyl-Δ^1-pyrrolinyl-(2)]-acetessigsäure-äthylester, „Dicyanbisacetessigester-lactam" $C_{12}H_{14}O_5N_2$ =
$CH_3 \cdot CO \cdot HC$——C:NH
$OC \cdot N : C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von α-Dicyanbisacetessigester (Bd. III, S. 862) mit wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge (TRAUBE, *B.* **31**, 2943; *A.* **332**, 141). Aus α-Dicyanacetessigester (Bd. III, S. 836) und Natriumacetessigester in Alkohol (T., *A.* **332**, 141). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Löslich in Ammoniak; löst sich in Alkalilauge mit rotgelber Farbe und fällt aus der Lösung bei sofortigem Zusatz von Säure unverändert aus; bei längerer Einw. von Alkalilauge tritt Zersetzung ein. — Gibt beim Kochen mit 8%iger Natronlauge Dicyan-bis-acetessigsäure.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_6N$.

1. 2.6-Dioxo-4-methyl-4-phenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)
$C_{14}H_{13}O_6N$ = $HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$
OC——NH——CO.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-phenyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-phenyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{14}H_{11}O_2N_3$ = $NC \cdot HC \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CH \cdot CN$
OC——NH——CO. *B.* Aus Acetophenon und Cyanessigester in alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino* [2] **50**, 271; *C.* **1901** I, 581). — Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 270° braun; F: ca. 280°. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in Alkohol.

2. 2.6-Dioxo-4-methyl-4-β-phenäthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)
$C_{16}H_{17}O_6N$ = $HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$
OC——NH——CO.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-β-phenäthyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-[β-phenäthyl]-α.α'-dicyan-glutarsäure-imid $C_{16}H_{15}O_2N_3$ =
$NC \cdot HC \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CN$
OC——NH——CO. *B.* Aus Benzylaceton und Cyanessigester in

14%igem alkoholischem Ammoniak (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino* [2] **50**, 272; *C.* **1901** I, 581). — Blättchen (aus Alkohol). F: 223—224,5°. Fast unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von verd. Ammoniak 2.6-Dioxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril und Äthylbenzol. Beim Behandeln mit Brom in Eisessig erhält man 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-β-phenäthyl-3.5-dicyan-piperidin (s. u.). — $NH_4C_{16}H_{14}O_2N_3$. Krystalle. Löslich in Wasser. — $(NH_4)_2C_{16}H_{13}O_2N_3$. Spaltet beim Aufbewahren im Vakuum 1 Mol Ammoniak ab. — Silbersalz. Niederschlag. Färbt sich beim Erhitzen in feuchtem Zustand bei ca. 100° braun. Schwer löslich in siedendem Wasser.

2.6 - Dioxo - 1.4 - dimethyl - 4 - β - phenäthyl - 3.5 - dicyan - piperidin, β - Methyl - β - [β - phenäthyl] - α.α' - dicyan - glutarsäure - methylimid $C_{17}H_{17}O_2N_3$ = $NC\cdot HC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CN$ / OC——$N(CH_3)$——CO . *B.* Aus Benzylaceton, Cyanessigester und Methylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino* [2] **50**, 275; *C.* **1901** I, 581). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Löslich in heißer Essigsäure und in verd. Alkalilauge. — Verhält sich bei der Titration mit Natronlauge in verd. Alkohol wie eine einbasische Säure. Einw. von Brom: G.

3.5 - Dibrom - 2.6 - dioxo - 4 - methyl - 4 - β - phenäthyl - piperidin - dicarbonsäure - (3.5) - dinitril, 3.5 - Dibrom - 2.6 - dioxo - 4 - methyl - 4 - β - phenäthyl - 3.5 - dicyan - piperidin, α.α' - Dibrom - β - methyl - β - [β - phenäthyl] - α.α' - dicyan - glutarsäure - imid $C_{16}H_{13}O_2N_3Br_2$ = $NC\cdot BrC\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CBr\cdot CN$ / OC——NH——CO . *B.* Aus 2.6-Dioxo-4-methyl-4-β-phenäthyl-3.5-dicyan-piperidin und Brom in Eisessig (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino* [2] **50**, 274; *C.* **1901** I, 581). — Krystalle. F: 163—165° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit 50%iger Essigsäure [3-Methyl-3-β-phenäthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_6N$.

[3 - Methyl - 3 - β - phenäthyl - cyclopropan - tetracarbonsäure - (1.1.2.2)] - 1.2 - imid $C_{16}H_{15}O_6N = \frac{CH_3}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{C(CO_2H)\cdot CO}{C(CO_2H)\cdot CO}>NH$.

Dinitril, [3-Methyl-3-β-phenäthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid $C_{16}H_{13}O_2N_3 = \frac{CH_3}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{C(CN)\cdot CO}{C(CN)\cdot CO}>NH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-β-phenäthyl-3.5-dicyan-piperidin durch Kochen mit 50%iger Essigsäure (GUARESCHI, *Mem. Accad. Torino* [2] **50**, 274; *C.* **1901** I, 581). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 203—205°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Spaltet bei der Destillation mit Natronlauge Ammoniak ab.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-29}O_6N$.

Oxo-carbonsäuren $C_{21}H_{13}O_6N$.

1. ***3.5 - Bis - [3 - carboxy - benzoyl] - pyridin*** $C_{21}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 3.5-Di-m-tolubenzyl-pyridin mit Kaliumdichromat in siedender verdünnter Schwefelsäure (RÜGHEIMER, *A.* **280**, 82). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 270—271°.

$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot$ [Pyridinring, N] $\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

2. ***3.5 - Bis - [4 - carboxy - benzoyl] - pyridin*** $C_{21}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 3.5-Bis-[4-isopropyl-benzyl]-pyridin oder von 3.5-Di-p-tolubenzyl-pyridin mit Kaliumdichromat in siedender verdünnter Schwefelsäure (RÜGHEIMER, *A.* **280**, 66, 78). — Krystallpulver (aus Essigsäure). F: ca. 308° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, schwer in Eisessig. Unlöslich in Mineralsäuren. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Eisessig teilweise. Bei der trocknen Destillation des Silbersalzes erhält man 3.5-Dibenzoyl-pyridin. — $CuC_{21}H_{11}O_6N$. Dunkelblaue Körner. — $Ag_2C_{21}H_{11}O_6N$. Körner. Unlöslich. Ist in trocknem Zustand am Licht beständig. — $CaC_{21}H_{11}O_6N + H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot$ [Pyridinring, N] $\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-39}O_6N$.

3.6-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol $C_{28}H_{17}O_6N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44** [1911], 1250; EHRENREICH, *M.* **32** [1911], 1103. — *B.* In geringer Menge beim Kochen von Carbazol mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (STÜMMER, *M.* **28**, 411, 413 Anm.). — Krystalle. F: 312° (ST.). — Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine rote Färbung, die beim Verdünnen über Violett in Blau übergeht (ST.).

$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot$[Carbazol-Ring mit NH]$\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_7N$.

Oxo-carbonsäuren $C_8H_7O_7N$.

1. *5-Oxo-Δ¹-pyrrolin-carbonsäure-(3)-malonsäure-(2), Δ¹-Pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-malonsäure-(2)* $C_8H_7O_7N = \begin{matrix} H_2C & — & CH\cdot CO_2H \\ OC\cdot N & : & C\cdot CH(CO_2H)_2 \end{matrix}$.

Δ¹-Pyrrolon-(5)-[carbonsäure-(3)-äthylester]-[cyanessigsäure-(2)-äthylester] $C_{12}H_{14}O_5N_2 = \begin{matrix} H_2C & — & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N & : & C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von heißer verdünnter Salzsäure auf [5-Imino-3-carbäthoxy-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester (s. u.) (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 1520). Beim Umkrystallisieren von [5-Oxo-3-carbäthoxy-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester (s. u.) aus heißem Alkohol oder aus heißem Wasser (B., TH.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109°. Löst sich in Soda-Lösung erst beim Erwärmen unter Bildung des Natriumsalzes von [5-Oxo-3-carbäthoxy-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester. Leicht löslich in Alkalilaugen; die alkal. Lösung wird an der Luft blau. Bei längerem Kochen mit Soda-Lösung erhält man β-Oxo-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester, beim Kochen mit Kalilauge Bernsteinsäure und Malonsäure. Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure das Lactam der [4-Amino-2.6-dioxy-5-carbäthoxy-pyridyl-(3)]-essigsäure (Syst. No. 3703).

2. *[5-Oxo-3-carboxy-pyrrolidyliden-(2)]-malonsäure, 3-Carboxy-2-dicarboxymethylen-pyrrolidon-(5)* $C_8H_7O_7N = \begin{matrix} H_2C & — & CH\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot & & C:C(CO_2H)_2 \end{matrix}$.

[5-Oxo-3-carbäthoxy-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_5N_2 = \begin{matrix} H_2C & — & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot NH\cdot & & C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Δ¹-Pyrrolon-(5)-[carbonsäure-(3)-äthylester]-[cyanessigsäure-(2)-äthylester] mit Soda-Lösung und vorsichtigem Ansäuern der abgekühlten Lösung mit Salzsäure (B., TH., *Soc.* **95**, 1521). — Krystalle. F: 129°. Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — Geht beim Schmelzen oder beim Lösen in heißem Alkohol oder in siedendem Wasser in Δ¹-Pyrrolon-(5)-[carbonsäure-(3)-äthylester]-[cyanessigsäure-(2)-äthylester] über. Liefert beim Kochen mit Soda-Lösung β-Oxo-α-cyan-adipinsäure-monoäthylester, beim Kochen mit Kalilauge Bernsteinsäure und Malonsäure. Das Silbersalz liefert mit Methyljodid in wasserfreiem Benzol bei Wasserbadtemperatur [1-Methyl-5-oxo-3-carbäthoxy-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester (S. 368). — $AgC_{12}H_{13}O_5N_2$. Gallertartige Masse.

[5-Imino-3-carbäthoxy-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_4N_3 = \begin{matrix} H_2C & — & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ HN:C\cdot NH\cdot & & C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus β-Imino-α-cyan-glutarsäure-diäthylester und Jodacetonitril in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (B., TH., *Soc.* **95**, 1519). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure und Alkalilaugen; unlöslich

selbst in siedenden Alkalicarbonat-Lösungen. Die alkalische Lösung wird an der Luft dunkelblau. Beim Lösen in heißer verdünnter Kalilauge, Kühlen und Ansäuern der Lösung mit Essigsäure und Kochen des Filtrats erhält man [5-Imino-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester. Beim Behandeln mit heißer verdünnter Kalilauge entsteht β-Imino-α-cyan-butan-$\alpha.\gamma.\delta$-tricarbonsäure-monoäthylester. Bei der Einw. von heißer verdünnter Salzsäure oder heißer salpetriger Säure erhält man Δ^1-Pyrrolon-(5)-[carbonsäure-(3)-äthylester]-[cyanessigsäure-(2)-äthylester].

[1-Methyl-5-oxo-3-carbäthoxy-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_5N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot C:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Beim Kochen einer Suspension des Silbersalzes des [5-Oxo-3-carbäthoxy-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylesters in Benzol mit überschüssigem Methyljodid (B., TH., *Soc.* **95**, 1529). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84°. Unlöslich in kalter Kalilauge. — Liefert beim Kochen mit der berechneten Menge Kalilauge Methylamin und das Kaliumsalz des β-Oxo-α-cyan-adipinsäure-monoäthylesters.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_7N$.

1. 3.5-Dioxo-Δ^1-pyrrolin-carbonsäure-(4)-[α-acetessigsäure]-(2)

$C_9H_7O_7N = \begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\text{——}CO \\ OC\cdot N:C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$.

5-Oxo-3-imino-Δ^1-pyrrolin-[carbonsäure-(4)-äthylester]-[α-acetessigsäure-(2)-äthylester], „Dicyan-malon-acetessigester-lactam" $C_{13}H_{16}O_6N_2 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{——}C:NH \\ OC\cdot N:C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus Acetessigester und Dicyan-malonester (Bd. III, S. 850) in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (W. TRAUBE, HOEPNER, *A.* **332**, 115, 129, 130). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unscharf zwischen 103° und 137°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit 3%igem Natriumamalgam in Wasser bei 0° β-Amino-äthan-$\alpha.\alpha.\beta$-tricarbonsäure-monoamid (Bd. IV, S. 501). Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure erhält man β-Imino-β-cyan-äthan-$\alpha.\alpha$-dicarbonsäure-monoäthylester (Bd. III, S. 850).

5-Oxo-3-imino-Δ^1-pyrrolin-[carbonsäure-(4)-nitril]-[α-acetessigsäure-(2)-äthylester], α-[5-Oxo-3-imino-4-cyan-Δ^1-pyrrolinyl-(2)]-acetessigsäure-äthylester, „Dicyan-cyanessigester-acetessigester-lactam" $C_{11}H_{11}O_4N_3 = \begin{array}{l} NC\cdot HC\text{——}C:NH \\ OC\cdot N:C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Aus Dicyan-cyanessigester (Bd. III, S. 851) und Natriumacetessigester in Alkohol (W. TRAUBE, SANDER, *A.* **332**, 156). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168°.

2. α-Methyl-α-[3.5-dioxo-4-carboxy-Δ^1-pyrrolinyl-(2)]-acetessigsäure

$C_{10}H_9O_7N = \begin{array}{l} HO_2C\cdot HC\text{——}CO \\ OC\cdot N:C\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$.

α-Methyl-α-[5-oxo-3-imino-4-carbäthoxy-Δ^1-pyrrolinyl-(2)]-acetessigsäure-äthylester, „Dicyan-malon-methylacetessigester-lactam" $C_{14}H_{18}O_6N_2 = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{——}C:NH \\ OC\cdot N:C\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$. *B.* Bei längerer Einw. von Natrium-methylacetessigester auf Dicyan-malonester (Bd. III, S. 850) in wenig Alkohol (W. TRAUBE, HOEPNER, *A.* **332**, 130). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139°.

3. Nortropanon-(3)-dioxalylsäure-(2.4) $C_{11}H_{11}O_7N$, Formel I.

Tropanon-(3)-dioxalylsäure-(2.4)-diäthylester, „Tropinon-dioxalylsäure-(2.4)-diäthylester" $C_{16}H_{21}O_7N$, Formel II. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 5 g Tropanon-(3)-oxalylsäure-(2)-äthylester in 6 g Oxalester unter guter Kühlung mit 2,9 g alkoholfreiem

I. $\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH\text{—}CH\cdot CO\cdot CO_2H \\ \quad\; NH \quad CO \\ H_2C\text{—}CH\text{—}CH\cdot CO\cdot CO_2H \end{array}$ II. $\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH\text{——}CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad\; N\cdot CH_3 \quad CO \\ H_2C\text{—}CH\text{——}CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$

Natriumäthylat (WILLSTÄTTER, *B.* 30, 2714). — Gelbe Prismen (aus Alkohol) oder pleochroitische Rhomboeder (aus Methanol). F: 176° (Zers.). Schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol, Methanol und Äther, fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren. Nicht unverändert löslich in Alkalilaugen mit gelber Farbe. Zeigt in wäßr. Suspension oder in alkoh. Lösung eine intensive smaragdgrüne Färbung.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_7N$.

3.5-Dioxo-Δ^1-pyrrolin-carbonsäure-(4)-[α-benzoylessigsäure]-(2) $C_{14}H_9O_7N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot HC\text{——}CO \\ OC\cdot N:C\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H \end{matrix}$.

5-Oxo-3-imino-Δ^1-pyrrolin-[carbonsäure-(4)-äthylester]-[α-benzoylessigsäure-(2)-äthylester], „Dicyan-malon-benzoylessigester-lactam" $C_{18}H_{18}O_6N_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{——}C:NH \\ OC\cdot N:C\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Man läßt Dicyan-malonester (Bd. III, S. 850) auf Natriumbenzoylessigester in alkoh. Lösung einwirken und fällt mit Säure (W. TRAUBE, HOEPNER, *A.* 332, 131). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 194°. — Liefert in alkoh. Salzsäure β-Imino-β-cyan-äthan-α.α-dicarbonsäure-monoäthylester (Bd. III, S. 850).

6. Oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

2.5-Dioxo-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-malonsäure-(4) $C_8H_7O_8N$ = $\begin{matrix} (HO_2C)_2CH\cdot HC\text{——}CH\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$.

Triamid $C_8H_{10}O_5N_4$ = $\begin{matrix} (H_2N\cdot CO)_2CH\cdot HC\text{——}CH\cdot CO\cdot NH_2 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Bei 8—10-tägigem Aufbewahren von Propan-α.α.β.γ.γ-pentacarbonsäure-pentaäthylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (RUHEMANN, *Soc.* 75, 247). — Nadeln (aus Wasser). F: 212° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Wasser.

7. Oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_9N$.

1. 4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6), Pyridon-(4)-tetracarbonsäure-(2.3.5.6) $C_9H_5O_9N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.5.6), S. 283.

2. α-Acetyl-α-[3.5-dioxo-4-carboxy-Δ^1-pyrrolinyl-(2)]-bernsteinsäure $C_{11}H_9O_9N$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot HC\text{——}CO \\ OC\cdot N:C\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$.

α-Acetyl-α-[5-oxo-3-imino-4-carbäthoxy-Δ^1-pyrrolinyl-(2)]-bernsteinsäure-diäthylester, „Dicyan-malon-acetbernsteinsäureester-lactam" $C_{17}H_{22}O_8N_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{——}C:NH \\ OC\cdot N:C\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Man läßt Dicyan-malonester (Bd. III, S. 850) auf die Natrium-Verbindung des Acetbernsteinsäureesters in alkoh. Lösung einwirken und säuert mit verd. Schwefelsäure an (W. TRAUBE, HOEPNER, *A.* 332, 131). — Gelbe Krystalle. F: 116°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Wasser.

H. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N$.

2-Oxy-5-oxo-2.3-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4), 2-Oxy-2.3-dimethyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(4) $C_7H_{11}O_4N$ =
$HO_2C\cdot HC$——$CH\cdot CH_3$
$OC\cdot NH\cdot C(OH)\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen.

2-Oxy-2.3-dimethyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(4)-nitril(?), 2-Oxy-2.3-dimethyl-4-cyan-pyrrolidon-(5)(?) $C_7H_{10}O_2N_2$ = $NC\cdot HC$——$CH\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot C(OH)\cdot CH_3$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Aldehydammoniak mit 1 Mol Cyanessigester in alkoh. Lösung (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 550, 551). — Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. — Zersetzt sich beim Erhitzen. Verhalten beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr: R.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_5O_4N$.

1. ***5-Oxy-4-oxo-1.4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), 5-Oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (Komenaminsäure)*** $C_6H_5O_4N$ = $HO\cdot C\cdot CO\cdot CH$ / $HC\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 4.5-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), S. 251.

1-Äthyl-5-oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (Äthylkomenaminsäure) $C_8H_9O_4N$ =
$HO\cdot C$——CO——CH
$HC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 1-Äthyl-4.5-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2), S. 329.

1-Phenyl-5-oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (Phenylkomenaminsäure) $C_{12}H_9O_4N$ = $HO\cdot C$——CO——CH / $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4.5-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2), S. 329.

2. ***4 (bezw. 6)-Oxy-6 (bezw. 4)-oxo-dihydropyridin-carbonsäure-(2), 4 (bezw. 6)-Oxy-pyridon-(6 bezw. 4)-carbonsäure-(2)*** $C_6H_5O_4N$ =
$HC:C(OH)\cdot CH$ / OC—NH—$C\cdot CO_2H$ bezw. $HC\cdot CO\cdot CH$ / $HO\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), S. 253.

1-Phenyl-3.5-dichlor-4 (bezw. 6)-oxy-pyridon-(6 bezw. 4)-carbonsäure-(2) $C_{12}H_7O_4NCl_2$ = $ClC{=}C(OH)$—CCl / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H$ bezw. ClC—CO—CCl / $HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3.5-dichlor-4.6-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2), S. 329.

1-Phenyl-3.5-dichlor-4 (oder 6)-methoxy-pyridon-6 (oder 4)-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{11}O_4NCl_2$ = $ClC:C(O\cdot CH_3)\cdot CCl$ / OC—$N(C_6H_5)$—$C\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder
ClC——CO——CCl
$CH_3\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Disilbersalz der 1-Phenyl-3.5-dichlor-4.6-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2) und Methyljodid (ZINCKE, FUCHS, *A.* **267**, 32). — Nadeln (aus absol. Alkohol) oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser.

3. *4-Oxy-2-oxo-1.2-dihydro-pyridin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-pyridon-(2)-carbonsäure-(3)* $C_6H_5O_4N$ = HC·C(OH):C·CO₂H / HC—NH—CO.

1-Methyl-4-oxy-pyridon-(2)-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-oxy-3-cyan-pyridon-(2) (Ricininsäure) $C_7H_6O_2N_2$ = HC·C(OH):C·CN / HC·N(CH₃)·CO ist desmotrop mit 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, S. 330.

1-Methyl-4-methoxy-pyridon-(2)-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-methoxy-3-cyan-pyridon-(2), Ricinin $C_8H_8O_2N_2$ = HC·C(O·CH₃):C·CN / HC—N(CH₃)—CO. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, KOLLER, *B.* **56** [1923], 880, 2454. — *V.* In den Samen von Ricinus communis L. (TUSON, *Soc.* **17**, 195; *Chem. N.* **22**, 229; *J.* **1864**, 457; **1870**, 877). In den Keimpflanzen von Ricinus communis L. (SCHULZE, *B.* **30**, 2197; vgl. EVANS, *Am. Soc.* **22**, 40; SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **43**, 212). Ricinin-Gehalt von ungekeimten Ricinussamen: SOAVE, *Ann. di Chim. e di Farmacol.* **21** [1895], 53; *C.* **1895** I, 853; *Bl.* [3] **14**, 836; SCHU., WI.; von etiolierten und von grünen Ricinuskeimpflanzen: SCHU.; SCHU., WI. — Zur *Darstellung* aus Ricinussamen bezw. aus den Preßrückständen desselben vgl. EVANS; MAQUENNE, PHILIPPE, *C. r.* **138**, 506; *Bl.* [3] **31**, 467; SCHU., WI., aus Ricinuskeimpflanzen vgl. SCHU.; SCHU., WI. — Blättchen oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 201,5° (korr.) (MA., PHI., *C. r.* **138**, 506; SCHU., WI.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (SOAVE). Löslich in Wasser von 10° zu 0,27%, in 98 volumprozentigem Alkohol von 10° zu 0,16%, leichter löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme (SOAVE). Leicht löslich in heißem Chloroform, unlöslich in Petroläther (SCHU., WI.). Unlöslich in kalter, löslich in warmer verd. Natronlauge (SCHU.).

Ricinin entwickelt beim Erwärmen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure Blausäure (SCHULZE, *B.* **30**, 2198). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Ricinin in Eisessig bildet sich Chlorricinin (s. u.) (SOAVE, *Ann. di Chim. e di Farmacol.* **21** [1895], 56). Brom in Wasser oder Chloroform erzeugt Bromricinin (EVANS, *Am. Soc.* **22**, 42; vgl. SOAVE). Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht verändert (SCHU.). Beim Kochen mit Alkalien entstehen Ricininsäure (S. 330) und Methanol (SOAVE; MAQUENNE, PHILIPPE, *C. r.* **138**, 506; *Bl.* [3] **31**, 468). — Besitzt bitteren Geschmack (SOAVE; MA., PHI., *Bl.* [3] **31**, 468). Giftwirkung auf den tierischen Organismus: SOAVE. — Die farblose Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen erst strohgelb, dann bordeauxrot, auf Zusatz von Kaliumdichromat gelbgrün bis grün (SOAVE; vgl. WINTERSTEIN, KELLER, WEINHAGEN, *Ar.* **255** [1917], 519). Die beim Behandeln von Ricinin mit Salpetersäure (SCHU.) oder mit konz. Salzsäure und etwas Kaliumchlorat (SCHU., WI., *H.* **43**, 213) erhaltenen Verdampfungsrückstände geben mit Ammoniak eine rote Färbung. — Fällung durch Phosphorwolframsäure und Salzsäure: SCHU.; vgl. WI., K., WEI. — $C_8H_8O_2N_2 + HgCl_2$. Krystalle. F: 204°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (SOAVE; vgl. WI., K., WEI.).

1-Methyl-6-chlor-4-methoxy-pyridon-(2)-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-6-chlor-4-methoxy-3-cyan-pyridon-(2), Chlorricinin $C_8H_7O_2N_2Cl$ = HC·C(O·CH₃):C·CN / ClC—N(CH₃)—CO. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Ricinin in Eisessig (SOAVE, *Ann. di Chim. e di Farmacol.* **21** [1895], 56; *C.* **1895** I, 853; *Bl.* [3] **14**, 836; vgl. SCHROETER, SEIDLER, SULZBACHER, KANITZ, *B.* **65** [1932], 442). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (Zers.); sehr schwer löslich in Wasser (SOAVE).

1-Methyl-6-brom-4-methoxy-pyridon-(2)-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-6-brom-4-methoxy-3-cyan-pyridon-(2), Bromricinin $C_8H_7O_2N_2Br$ = HC·C(O·CH₃):C·CN / BrC—N(CH₃)—CO. Zur Zusammensetzung vgl. WINTERSTEIN, KELLER, WEINHAGEN, *Ar.* **255** [1917], 535. — *B.* Aus Ricinin und Brom in Wasser oder Chloroform (EVANS, *Am. Soc.* **22**, 42; vgl. a. SOAVE, *Ann. di Chim. e di Farmacol.* **21** [1895], 56; *C.* **1895** I, 853; *Bl.* [3] **14**, 836). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229,5—230° (Zers.) (E.).

4. *2 (bezw. 6)-Oxy-6 (bezw. 2)-oxo-dihydropyridin-carbonsäure-(3), 2 (bezw. 6)-Oxy-pyridon-(6 bezw. 2)-carbonsäure-(3)* $C_6H_5O_4N$ = HC:CH·C·CO₂H / OC·NH·C·OH bezw. HC·CH:C·CO₂H / HO·C·NH·CO ist desmotrop mit 2.6-Dioxypyridin-carbonsäure-(3), S. 253.

5. *4 (bezw. 6) - Oxy - 6 (bezw. 4) - oxo - dihydropyridin - carbonsäure - (3), 4 (bezw. 6) - Oxy - pyridon - (6 bezw. 4) - carbonsäure - (3)* $C_6H_5O_4N$ = $\frac{HC:C(OH)\cdot C\cdot CO_2H}{OC—NH—CH}$ bezw. $\frac{HC\cdot CO\cdot C\cdot CO_2H}{HO\cdot C\cdot NH\cdot CH}$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(3), S. 254.

6. *6-Oxy-2-oxo-2.3 (bezw. 1.2)-dihydro-pyridin-carbonsäure-(4) (Citrazinsäure)* $C_6H_5O_4N$ = $\frac{H_2C\cdot C(CO_2H):CH}{OC—N{=}C\cdot OH}$ bezw. $\frac{HC:C(CO_2H)\cdot CH}{OC—NH—C\cdot OH}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(4), S. 254.

3.3.5 - Trichlor - 6 - oxy - 2 - oxo - 2.3 - dihydro-pyridin-carbonsäure-(4) (Trichlorcitrazinsäure) $C_6H_2O_4NCl_3$ = $\frac{Cl_2C\cdot C(CO_2H):CCl}{OC—N{=}C\cdot OH}$ ist desmotrop mit 3.3.5-Trichlor-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4), S. 330.

3.3.5 - Tribrom - 6 - oxy - 2 - oxo - 2.3 - dihydro - pyridin-carbonsäure-(4) (Tribromcitrazinsäure) $C_6H_2O_4NBr_3$ = $\frac{Br_2C\cdot C(CO_2H):CBr}{OC—N{=}C\cdot OH}$ ist desmotrop mit 3.3.5-Tribrom-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4), S. 330.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_7O_4N$.

1. *1-Oxy-3-oxo-4-aza-hydrinden-carbonsäure-(1)*[1], *3-Oxy-7-aza-hydrindon-(1)-carbonsäure-(3)*[1] $C_9H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Pyridinring (N) kondensiert mit Fünfring: —C(OH)(CO₂H)—CH₂—CO—]

2.2 - Dichlor - 1 - oxy - 3 - oxo - 4 - aza - hydrinden - carbonsäure - (1) [1] („Dichloroxyketopyrhydrindencarbonsäure") $C_9H_5O_4NCl_2$ = $NC_5H_3{<}\frac{C(OH)(CO_2H)}{CO}{>}CCl_2$. *B.* Bei der Einw. von kalter 10%iger Soda-Lösung auf 7.7-Dichlor-5.6.8-trioxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (ZINCKE, WINZHEIMER, *A.* **290**, 344). — Prismen (aus Aceton + Benzol oder aus starker Salzsäure). Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, sehr leicht in Aceton. — Liefert beim Erhitzen auf 100° 2-Chlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden (Chlor-oxypyrindon, Bd. XXI, S. 431); dieses entsteht auch beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Natronlauge.

Methylester $C_{10}H_7O_4NCl_2$ = $NC_5H_3Cl_2(OH)(:O)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-4-aza-hydrinden-carbonsäure-(1) in Methanol mit Salzsäure (Z., W., *A.* **290**, 346). — Krystalle (aus verd. Methanol, Äther oder Benzol). F: 171° (Zers.).

2. *2-Oxy-3-oxo-indolin-carbonsäure-(2), Indoxanthinsäure* $C_9H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring kondensiert mit Fünfring: —CO—C(OH)·CO₂H—NH—]

Indoxanthinsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_4N$ = $C_6H_4{<}\frac{CO}{NH}{>}C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Indoxylsäure-äthylester (S. 228) beim Erwärmen mit Ferrihydroxyd + Ferrichlorid in Aceton auf 60° oder bei kurzer Einw. von Chromschwefelsäure bei Zimmertemperatur (BAEYER, *B.* **15**, 776, 777). Beim Erwärmen von Isatogensäure-äthylester (S. 309) mit Ferrosalzen in wäßr. Lösung (B., *B.* **15**, 780). — Strohgelbe Nadeln (aus Äther). F: 107°. Löslich in Wasser mit gelber Farbe, in Äther mit blaßgelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz. — Wird durch Chromschwefelsäure zu N-Äthoxalyl-anthranilsäure oxydiert. Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Jodwasserstoffsäure Indoxylsäure-äthylester zurück. Beim Zusatz von konz. Salzsäure zu der wäßr. Lösung scheidet sich eine gelbe, amorphe Verbindung $C_{22}H_{20}O_7N_2$ ab, aus deren alkal. Lösung Säuren indigblaue Flocken einer in

[1]) Über den Gebrauch des Präfixes „Aza" vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

Wasser unlöslichen Säure fällen. Wird beim Kochen mit Wasser teilweise zersetzt. Bei der Einw. von wäßr. Alkalien bildet sich Anthranilsäure.

N-Nitroso-indoxanthinsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_5N_2 =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(NO)}>C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Indoxanthinsäure-äthylester in verd. Schwefelsäure (B., *B.* **15**, 777). — Nadeln oder Tafeln (aus Äther). F: 113° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. — Liefert bei der Einw. von Zinkstaub oder Ferrosulfat in essigsaurer Lösung Indoxanthinsäure-äthylester zurück. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

3. ***3-Oxy-2-oxo-indolin-carbonsäure-(3), Dioxindol-carbonsäure-(3)*** $C_9H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\cdot CO_2H}{NH-CO}$$

Nitril, 3-Oxy-2-oxo-3-cyan-indolin, Isatin-β-cyanhydrin, „Hydrocyanisatin" $C_9H_6O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CN)}{NH}>CO$. *B.* Beim Schütteln von feingepulvertem Isatin mit wasserfreier Blausäure unter Eiskühlung (HELLER, *J. pr.* [2] **77**, 171). — Krystalle (aus Aceton + Ligroin). Schwer löslich in Benzol, leicht in Aceton, Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Blausäure und Isatin.

2. **[1-Oxy-3-oxo-isoindolinyl-(1)]-essigsäure, 3-Oxy-phthalimidin-essigsäure-(3)** $C_{10}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)}>NH$$

2-Methyl-3-oxy-phthalimidin-essigsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_4N =$ $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)}>N\cdot CH_3$. Vgl. Benzoylessigsäure-o-[carbonsäure-methylamid] $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Ergw. Bd. X, S. 419.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

1. **2-Oxy-3-oxo-indolenin-carbonsäure-(4) (Isatin-carbonsäure-(4))** $C_9H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.3-Dioxo-indolin-carbonsäure-(4), S. 336.

$$(HO_2C)C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N=C\cdot OH}$$

2. **6-Oxy-2-oxo-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Oxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(4), 6-Oxy-carbostyril-carbonsäure-(4)** $C_{10}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel.

$$HO\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)=CH}{NH-CO}$$

1-Methyl-6-methoxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(4), 1-Methyl-6-methoxy-carbostyril-carbonsäure-(4) („Methylenchininoxinsäure") $C_{12}H_{11}O_4N =$ $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H):CH}{N(CH_3)-CO}$. *B.* Aus den Halogenmethylaten der 6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4) (Chininsäure) (CLAUS, STOHR, *A.* **276**, 270, 274; ROSER, *A.* **282**, 367, 368; vgl. DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1005) oder aus Chininsäure-methylbetain (C., ST.) beim Behandeln mit Alkalilauge an der Luft. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 282° (C., ST.), oberhalb 290° (R.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (C., ST.). Sehr schwer löslich in warmem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (C., ST.). Fast unlöslich in heißer Salzsäure und Bromwasserstoffsäure (C., ST.). — $AgC_{12}H_{10}O_4N$. Gelbliches Pulver. Unlöslich in Wasser (C., ST.). — $Ba(C_{12}H_{10}O_4N)_2$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (R.).

1-Benzyl-6-methoxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(4), 1-Benzyl-6-methoxy-carbostyril-carbonsäure-(4) („Benzylidenchininoxinsäure") $C_{18}H_{15}O_4N =$ $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)=CH}{N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}$. *B.* Beim Behandeln von 6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-brombenzylat oder von Chininsäure-benzylbetain mit Alkalilauge an der Luft (CLAUS, STOHR, *A.* **276**, 280; vgl. ROSER, *A.* **282**, 363; DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1005). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 270°; sublimierbar (C., ST.). — $AgC_{18}H_{14}O_4N$. Bräunlichgelbes Pulver (C., ST.).

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$.

2-Oxy-4-oxo-3-benzyl-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H}_{N=C\cdot OH}$

2-Äthoxy-4-oxo-3-benzyl-3.4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3) $C_{19}H_{17}O_4N = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H}_{N=C\cdot O\cdot C_2H_5}$. *B.* Bei der Reduktion von Benzyl-[2-nitro-benzoyl]-malonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 885) (BISCHOFF, *A.* **251**, 384). — F: 147° (Zers.).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_5N$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_7O_5N$.

1. ***3-Oxy-2.6-dioxo-piperidin-carbonsäure-(4)*** $C_6H_7O_5N = \begin{matrix}H_2C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot OH\\ OC\text{——}NH\text{——}CO\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

5.5-Dichlor-3-oxy-2.6-dioxo-piperidin-carbonsäure-(4)-amid (Dichlor-oxy-dihydrocitrazinsäure-amid) $C_6H_6O_4N_2Cl_2 = \begin{matrix}Cl_2C\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH\cdot OH\\ OC\text{——}NH\text{——}CO\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung von 3.3.5-Trichlor-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(4)-amid (S. 330) (RUHEMANN, ORTON, *B.* **27**, 3450). — Nadeln mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei 98°. — Liefert mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung das Phenylhydrazinsalz (s. u.), das beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure in das Phenylhydrazinsalz des 1-Phenyl-5'-benzolazo-2'.6'-dioxy-[pyridino-3'.4': 3.4-pyrazolons-(5)] (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3999) übergeht, und eine Verbindung (hellrote Krystalle), die beim Kochen mit Salzsäure 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) bildet. — $NH_4C_6H_5O_4N_2Cl_2$. Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_6H_6O_4N_2Cl_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 135°. Löslich in heißem Alkohol. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_4N_2Cl_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 145°. Schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. Spaltet bei der Einw. von Kalilauge Phenylhydrazin ab. Reduziert FEHLINGsche Lösung.

[Formel: $C_6H_5\cdot N:N$ — HO — CO — N — NH — $N\cdot C_6H_5$ — HO]

2. ***[3-Oxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, Citronensäure-α.β-imid, Citrimidsäure*** $C_6H_7O_5N = \begin{matrix}H_2C\text{——}C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Durch Destillieren von Citronensäure-diäthylester-amid unter 13 mm Druck und Verseifen des entstandenen Öls (Citronensäure-α'-äthylester-α.β-imid?) mit Natronlauge (SCHROETER, *B.* **38**, 3199). — $AgC_6H_6O_5N + AgNO_3$. Niederschlag.

[3-Benzoyloxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-äthylester $C_{15}H_{15}O_6N = \begin{matrix}H_2C\text{——}C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Citronensäure-diäthylester-amid mit Benzoylchlorid auf 130° (SCHROETER, *B.* **38**, 3200). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Chloroform + Petroläther). F: 115°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Löst sich in Natronlauge mit blutroter Farbe; die Lösung entfärbt sich schnell unter Bildung von Benzoesäure und Aconitimidsäure (S. 330).

[1-Phenyl-3-oxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, Citronensäure-α.β-anil, Citranilsäure $C_{12}H_{11}O_5N = \begin{matrix}H_2C\text{——}C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}$. *B.* Beim Schmelzen des Monoanilinsalzes der Citronensäure (PEBAL, *A.* **82**, 92; ANSELMINO, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **13**, 152; *C.* 1903 II, 566) oder (neben anderen Produkten) bei längerem Erhitzen von Citronen-

säure mit Anilin auf 140—150° (P., *A.* **82**, 85; **98**, 92). — Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., *A.* **82**, 92). — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser Aconitanilsäure (S. 331) (P., *A.* **98**, 83; vgl. NAU, BROWN, BAILEY, *Am. Soc.* **47** [1925], 2599). Beim Sättigen der wäßr. Lösung mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat bildet sich das Disilbersalz einer Verbindung $C_{12}H_{13}O_6N$ (vielleicht Citronensäure-monoanilid), das beim Behandeln mit verd. Salzsäure Citranilsäure zurückliefert (P., *A.* **82**, 95). Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf ca. 150° Citronensäure-α'-anilid-α.β-anil (P., *A.* **98**, 88). — $AgC_{12}H_{10}O_5N$. *B.* Aus Citranilsäure in alkoh. Ammoniak durch Silbernitrat (P., *A.* **82**, 93, 94). Krystallinisch. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{12}H_{11}O_5N$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol (P., *A.* **82**, 94).

[1-Phenyl-3-oxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-anilid, Citronensäure-α'-anilid-α.β-anil, Citranilsäure-anilid $C_{18}H_{16}O_4N_2$ =
H_2C————$C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$
. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Citronensäure mit Anilin auf 140—150° (PEBAL, *A.* **82**, 85, 87; **98**, 92). Aus Citronensäure-dianilid (Bd. XII, S. 514) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (P., *A.* **82**, 89; **98**, 91; BERTRAM, *B.* **38**, 1623, 1625) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in seine alkoh. Lösung (B.). Neben anderen Produkten beim Kochen von O-Acetyl-anhydrocitronensäure (Bd. XVIII, S. 539) mit mehr als 4 Mol Anilin in Äther (B.). Beim Erhitzen von Citranilsäure mit Anilin auf ca. 150° (P., *A.* **98**, 88). — Sechsseitige Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (B.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (P., *A.* **82**, 88). — Einw. von Salzsäure bei 160°: P., *A.* **98**, 91. Liefert bei der Einw. von warmer Kalilauge (B.) oder beim Kochen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (P., *A.* **82**, 89; **98**, 88, 89) Citronensäure-dianilid.

[1-p-Tolyl-3-oxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, Citronensäure-α.β-p-tolylimid $C_{13}H_{13}O_5N$ =
H_2C————$C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$
. *B.* Beim Erhitzen des Mono-p-toluidinsalzes der Citronensäure über den Schmelzpunkt (ANSELMINO, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **13**, 152; *C.* **1903** II, 566; vgl. GILL, *B.* **19**, 2353). — Krystalle (aus Wasser). F: 172,5° (G.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser sowie in Alkohol und Äther (G.). Leicht löslich in Natronlauge (G.).

[1-p-Tolyl-3-oxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-p-toluidid, Citronensäure-α'-p-toluidid-α.β-p-tolylimid $C_{20}H_{20}O_4N_2$ =
H_2C————$C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$
. *B.* Bei 3-stündigem Erhitzen von 1 Mol Citronensäure mit 2 Mol p-Toluidin auf 160—170° (GILL, *B.* **19**, 2352). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 205°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Behandeln mit Ammoniak Citronensäure-di-p-toluidid (F: 161°).

[1-Benzyl-3-oxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, Citronensäure-α.β-benzylimid $C_{13}H_{13}O_5N$ =
H_2C————$C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$
$OC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO$
. *B.* Beim Erhitzen von citronensaurem Benzylamin (F: 110°; erhalten aus äquimolekularen Mengen Citronensäure und Benzylamin) auf 155° (GIUSTINIANI, *G.* **24** I, 226). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 195°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol. — Bei raschem Erhitzen auf 230° im Kohlendioxyd-Strom erhält man gelbliche Krystalle, die in der Wärme leicht Brom addieren; das ölige Additionsprodukt spaltet rasch Bromwasserstoff ab unter Bildung von γ-Brom-aconitsäure-α.β-benzylimid (?) (S. 332). Wird durch Alkalien in der Wärme zersetzt. Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak oder bei der Einw. von Barytwasser Citronensäure-monobenzylamid.

[1-(2.4.5-Trimethyl-phenyl)-3-oxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-[2.4.5-trimethyl-anilid], Citronensäure-α'-[2.4.5-trimethyl-anilid]-α.β-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{24}H_{28}O_4N_2$ =
H_2C————$C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$
$OC\cdot N[C_6H_2(CH_3)_3]\cdot CO$
. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Citronensäure mit 1 oder 2 Mol Pseudocumidin auf ca. 150° (SCHNEIDER, *B.* **21**, 660). — Prismen (aus Alkohol). F: 173°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. — Liefert bei der Einw. von Alkalien Citronensäure-dipseudocumidid (Bd. XII, S. 1156).

[1-α-Naphthyl-3-oxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-α-naphthylamid, Citronensäure-α'-[α-naphthylamid]-α.β-[α-naphthylimid] $C_{26}H_{20}O_4N_2$ = H_2C——$C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ / $OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CO$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Citronensäure mit α-Naphthylamin auf 140—150° (HECHT, *B.* 19, 2616). — Blättchen (aus Benzol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton. Unlöslich in Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak im Rohr auf 150—160° Citronensäure-bis-α-naphthylamid, beim Erhitzen mit α-Naphthylamin auf 150—170° Citronensäure-tris-α-naphthylamid.

[1-β-Naphthyl-3-oxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-β-naphthylamid, Citronensäure-α'-[β-naphthylamid]-α.β-[β-naphthylimid] $C_{26}H_{20}O_4N_2$ = H_2C——$C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ / $OC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CO$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Citronensäure mit β-Naphthylamin auf 140—150° oder beim Schmelzen des β-Naphthylaminsalzes der Citronensäure $C_{10}H_9N + C_6H_8O_7$ (H., *B.* 19, 2615, 2616). — Sechsseitige Blättchen (aus Eisessig). F: 233°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak im Rohr auf 170° Citronensäure-bis-β-naphthylamid, beim Erhitzen mit β-Naphthylamin auf 150—170° Citronensäure-tris-β-naphthylamid.

[1-Anilino-3-oxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-phenylhydrazid „Citryldiphenylhydrazid" $C_{18}H_{18}O_4N_4$ = H_2C——$C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO$. *B.* Beim Erhitzen von citronensaurem Phenylhydrazin $2C_6H_8N_2 + C_6H_8O_7 + H_2O$ für sich oder in absol. Alkohol oder beim Erhitzen von 1 Mol Citronensäure mit 2 Mol Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (MANUELLI, DE RIGHI, *G.* 29 II, 155, 156). — Krystalle. F: 208°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Diacetylderivat $C_{22}H_{22}O_6N_4$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Essigsäureanhydrid in der Wärme (M., DE R., *G.* 29 II, 156). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 138°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dibenzoylderivat $C_{32}H_{26}O_6N_4$. *B.* Aus [1-Anilino-3-oxy-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-phenylhydrazid und Benzoylchlorid in verd. Kalilauge (M., DE R., *G.* 29 II, 157). — Amorphes Pulver (aus Benzin + Ligroin). F: 129—130°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit salpetriger Säure ein Mononitrosoderivat $C_{32}H_{25}O_7N_5$, das bei 83—88° unter Zersetzung schmilzt.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_5N$.

1. 6-Oxy-2.3-dioxo-2.3-dihydro-pyridin-carbonsäure-(4) $C_6H_3O_5N$ = $OC\cdot C(CO_2H):CH$ / OC——N=$C\cdot OH$.

6-Oxy-2-oxo-3-phenylhydrazono-2.3-dihydro-pyridin-carbonsäure-(4) (Benzolazocitrazinsäure) $C_{12}H_9O_4N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot C(CO_2H):CH$ / OC——N=$C\cdot OH$ ist desmotrop mit 3-Benzolazo-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(4), Syst. No. 3448.

2. 2.6-Dioxy-3¹-oxo-3-methyl-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Dioxy-3-formyl-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Dioxy-3-formyl-isonicotinsäure, Formylcitrazinsäure $C_7H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Citrazinsäure (S. 254) mit Chloroform und Natriumhydroxyd (SELL, *Soc.* 69, 1448). — Nadeln mit $2H_2O$. Wird bei 130—140° krystallwasserfrei und schwärzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — $Na_2C_7H_3O_5N + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Na_2C_7H_3O_5N + 5H_2O$. Prismen (aus Wasser). Verwittert an der Luft.

(Formel: CO_2H, ·CHO, HO·, N, ·OH)

Oxim $C_7H_6O_5N_2$ = $NC_5H(OH)_2(CH:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Formylcitrazinsäure in Soda-Lösung (S., *Soc.* 69, 1450). — Blaßgelbe Nadeln mit $1H_2O$.

Phenylhydrazon $C_{13}H_{11}O_4N_3 = NC_5H(OH)_2(CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Phenylhydrazinsalz entsteht beim Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin zu einer essigsauren Lösung von formylcitrazinsaurem Natrium (S., *Soc.* **69**, 1451). — **Phenylhydrazinsalz** $C_6H_8N_2 + C_{13}H_{11}O_4N_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). Schwer löslich in Wasser.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$.

1. **β-Lactam der 6-Amino-3.4-dioxy-phthalsäure** $C_8H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, HO, CO und NH (Lactamring)]

β-Lactam der 6-Amino-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure $C_9H_7O_5N = (HO_2C)(CH_3\cdot O)(HO)C_6H\langle{}^{CO}_{NH}\rangle$ und der **6-Amino-3.4-dimethoxy-phthalsäure** $C_{10}H_9O_5N = (HO_2C)(CH_3\cdot O)_2C_6H\langle{}^{CO}_{NH}\rangle$. Vgl. hierzu 5-Oxy-6-methoxy-benzisoxazol-carbonsäure-(4) $(HO_2C)(CH_3\cdot O)(HO)C_6H<{}^{CH}_{N}>O$ bezw. $(HO_2C)(CH_3\cdot O)(HO)C_6H\langle{}^{CH}_{N}\rangle O$ und 5.6-Dimethoxy-benzisoxazol-carbonsäure-(4), Syst. No. 4329.

β-Lactam der 6-Acetamino-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure $C_{11}H_9O_6N = (HO_2C)(CH_3\cdot O)(HO)C_6H\langle{}^{CO}_{N\cdot CO\cdot CH_3}\rangle$, der **6-Acetamino-3.4-dimethoxy-phthalsäure** $C_{12}H_{11}O_6N = (HO_2C)(CH_3\cdot O)_2C_6H\langle{}^{CO}_{N\cdot CO\cdot CH_3}\rangle$ und der **6-Acetamino-4-methoxy-3-acetoxy-phthalsäure** $C_{13}H_{11}O_7N = (HO_2C)(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H\langle{}^{CO}_{N\cdot CO\cdot CH_3}\rangle$. Vgl. hierzu die entsprechenden Azlactone $(HO_2C)(CH_3\cdot O)(HO)C_6H\langle{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot CH_3}\rangle$, $(HO_2C)(CH_3\cdot O)_2C_6H\langle{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot CH_3}\rangle$ und $(HO_2C)(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H\langle{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot CH_3}\rangle$, Syst. No. 4331.

β-Lactam der 6-Propionylamino-3.4-dimethoxy-phthalsäure $C_{13}H_{13}O_6N = (HO_2C)(CH_3\cdot O)_2C_6H\langle{}^{CO}_{N\cdot CO\cdot C_2H_5}\rangle$. Vgl. hierzu das entsprechende Azlacton $(HO_2C)(CH_3\cdot O)_2C_6H\langle{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot C_2H_5}\rangle$, Syst. No. 4331.

2. **1.5-Dioxy-3-oxo-isoindolin-carbonsäure-(1), 3.6-Dioxy-phthalimidin-carbonsäure-(3)** $C_9H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO·C_6H_3 mit CO und $C(OH)(CO_2H)$ zu NH verbunden]

2-Methyl-3-oxy-6-äthoxy-phthalimidin-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<{}^{CO}_{C(OH)(CO_2H)}>N\cdot CH_3$. Vgl. 5-Äthoxy-phthalonsäure-methylamid-(1) $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2H$, Bd. X, S. 1019.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_5N$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_9O_5N$.

1. *4.5-Dioxo-2-[2-oxy-phenyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(3)* $C_{11}H_9O_4N = \begin{matrix} OC\text{———}CH\cdot CO_2H \\ OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_5N = \begin{matrix} OC\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus Oxalessigester und Salicylaldehyd in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **12**, 29; *C. r.* **138**, 979). — Farblos. Enthält $1 H_2O$. Zersetzt sich bei 175°. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol

eine rote Färbung. — $NH_4C_{13}H_{12}O_5N$. Farblos. Zersetzt sich bei 190°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu(C_{13}H_{12}O_5N)_2 + 4H_2O$. Ist bei 130° noch nicht wasserfrei. Unlöslich in kaltem Wasser.

2. *4.5-Dioxo-2-[4-oxy-phenyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(3)* $C_{11}H_9O_5N$ =

```
OC————CH·CO₂H
|              |                    bezw. desmotrope Formen.
OC·NH·CH·C₆H₄·OH
```

4.5-Dioxo-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester

```
                OC————CH·CO₂·C₂H₅
C₁₄H₁₅O₅N =     |           |
                OC·NH·CH·C₆H₄·O·CH₃
```

B. Aus Oxalessigester und Anisaldehyd in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **12**, 32; *C. r.* **138**, 979). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 160°. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $NH_4C_{14}H_{14}O_5N$. Zersetzt sich bei 175°.

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_5N$.

2-[3.4-Dioxy-benzoyl]-pyridin-carbonsäure-(4), 2-[3.4-Dioxy-benzoyl]-isonicotinsäure, $C_{13}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel.

```
   CO₂H
    |
  /   \
 |     |
  \ N /·CO·C₆H₃(OH)₂
```

2-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-pyridin-carbonsäure-(4), 2-Veratroyl-isonicotinsäure, Pyropapaverinsäure $C_{15}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* **9**, 357; G., KIRPAL, *M.* **17**, 498; G., HÖNIGSCHMID, *M.* **24**, 704. — *B.* Beim Schmelzen von Papaverinsäure (S. 382) (G., *M.* **6**, 394; G., STRACHE, *M.* **10**, 694). — Blättchen (aus Alkohol). F: 230°; leichter löslich in Wasser und Alkohol als Papaverinsäure (G., *M.* **6**, 395). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb (G., ST.; vgl. G., *M.* **6**, 382). — Beim Erhitzen mit Methyljodid in Soda-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Silberoxyd erhält man Pyropapaverinsäure-methylbetain (G., H., *M.* **24**, 702). — $AgC_{15}H_{12}O_5N$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (G., *M.* **6**, 396). — $Ca(C_{15}H_{12}O_5N)_2 + 4H_2O$. Nadeln (G., ST.). — $Ba(C_{15}H_{12}O_5N)_2 + 4H_2O$. Tafeln (G., ST.). — $C_{15}H_{13}O_5N + HCl + H_2O$. Orangerote Nadeln. Wird beim Erhitzen auf 130° sowie bei Einw. von Wasser oder Alkohol zersetzt (G., ST.).

```
   CO₂H
    |
  /   \
 |     |
  \ N /·CO·C₆H₃(O·CH₃)₂
```

Oxim $C_{15}H_{14}O_5N_2 = NC_5H_3(CO_2H)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Pyropapaverinsäure mit salzsaurem Hydroxylamin in Kalilauge (GOLDSCHMIEDT, STRACHE, *M.* **10**, 699). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226°. — $C_{15}H_{14}O_5N_2 + HCl + H_2O$. Citronengelbe Nadeln. Wird beim Erhitzen auf 105° sowie bei Einw. von Wasser zersetzt.

Phenylhydrazon $C_{21}H_{19}O_4N_3 = NC_5H_3(CO_2H)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Pyropapaverinsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in verd. Alkohol (G., ST., *M.* **10**, 698). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 223° (Zers.) (G., ST.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,8\times 10^{-6}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 420). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner, in verd. Schwefelsäure mit dunkelrotgelber Farbe (G., ST.). — $C_{21}H_{19}O_4N_3 + HCl$. Zinnoberrote Prismen. Wird durch Wasser zersetzt (G., ST.).

Methylester $C_{16}H_{15}O_5N = NC_5H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Pyropapaverinsäure durch Kochen mit Methanol und Schwefelsäure (GOLDSCHMIEDT, KIRPAL, *M.* **17**, 498). — Nadeln (aus Methanol). F: 108°.

Pyropapaverinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Pyropapaverinsäure-methylbetains $C_{16}H_{17}O_6N = (HO)(CH_3)NC_5H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. — Chloroplatinat $2C_{16}H_{16}O_5N\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. *B.* Bei Zusatz von Platinchlorid-Lösung zu einer mit Salzsäure angesäuerten wäßrigen Lösung von Pyropapaverinsäure-methylbetain (GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, *M.* **24** 703). Gelbe Nadeln.

Anhydrid, Pyropapaverinsäure-methylbetain $C_{16}H_{15}O_5N = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5H_3(CO\cdot\overset{-}{O})\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pyropapaverinsäure mit Methyljodid in Soda-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Silberoxyd (G. H., *M.* **24**, 702). Aus Papaverinsäure-methylbetain (S. 384) beim Erhitzen mit Phenol (G., H., *M.* **24**, 701). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: 182°; löslich in Alkohol und Wasser; unlöslich in Soda-Lösung (G., H., *M.* **24**, 701, 702). — Spaltet beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die O-Methylgruppen quantitativ, die N-Methylgruppe teilweise ab (G., H., *M.* **24**, 715). Liefert beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser Veratrumsäure und Isonicotinsäure-methylbetain (G., H., *M.* **24**, 703).

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_5N$.

7-Oxy-2.6-dioxo-2.6-dihydro-4.5-benzo-indol-carbonsäure-(3) bezw. **2.6.7-Trioxo-6.7-dihydro-4.5-benzo-indolin-carbonsäure-(3), 4.5-Benzo-oxindolchinon-(6.7)-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_7O_5N$, Formel I bezw. II.

I. [Strukturformel: O:, HO, NH, C·CO₂H, CO] II. [Strukturformel: O:, O, NH, CH·CO₂H, CO]

1-Acetyl-7-oxy-2.6-dioxo-2.6-dihydro-4.5-benzo-indol-carbonsäure-(3)-äthylester bezw. **1-Acetyl-4.5-benzo-oxindolchinon-(6.7)-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{17}H_{13}O_6N = (HO)(O:)C_{10}H_4<\substack{C(CO_2\cdot C_2H_5)\\N(CO\cdot CH_3)}>CO$ bezw. $(O:)_2C_{10}H_4<\substack{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\N(CO\cdot CH_3)}>CO$. Zur Konstitution vgl. Sachs, Craveri, *B.* **38**, 3687. — *B.* Bei der Einw. von Natriummalonester auf 4-Chlor-3-acetamino-naphthochinon-(1.2) in Alkohol (Liebermann, *B.* **32**, 265). — Rotbraune Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 234° (Zers.) (L.). — Natriumsalz. Dunkelviolett. Unlöslich in Alkohol (L.).

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_5N$.

2-[1.4-Dioxy-isochinolin-carboyl-(3)]-benzoesäure, 1.4-Dioxy-3-[2-carboxy-benzoyl]-isochinolin $C_{17}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eingießen einer alkal. Lösung von 1.4-Dioxo-3-phthalidyliden-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Syst. No. 4299) in Eisessig (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 2423). — Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 265°. Sehr leicht löslich in Ammoniak.

[Strukturformel: OH, OH, N, ·CO·C₆H₄·CO₂H]

3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N$.

1. 5.6-Dioxy-2.3-dioxo-2.3-dihydro-pyridin-carbonsäure-(4) $C_6H_3O_6N = \begin{matrix}OC\cdot C(CO_2H):C\cdot OH\\ OC——N{=\!=}C\cdot OH\end{matrix}$.

5.6-Dioxy-2.3-dioxo-2.3-dihydro-pyridin-carbonsäure-(4)-amid $C_6H_4O_5N_2 = \begin{matrix}OC\cdot C(CO\cdot NH_2):C\cdot OH\\ OC——N{=\!=}C\cdot OH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.3.5.6-Tetraoxo-piperidin-carbonsäure-(4)-amid, S. 360.

2. 6-Oxy-2-oxo-1.2-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 6-Oxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5) $C_7H_5O_6N = \begin{matrix}HO_2C\cdot C:CH\cdot C\cdot CO_2H\\ OC\cdot NH\cdot C\cdot OH\end{matrix}$.

1-Äthyl-6-oxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(5) $C_{11}H_{13}O_6N = \begin{matrix}HO_2C\cdot C{=\!=}CH——C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot OH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Äthyl-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3), S. 361.

1-Äthyl-6-äthoxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(5) $C_{13}H_{17}O_6N = \begin{matrix}HO_2C\cdot C{=\!=}CH——C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ OC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Bei kurzer Einw. von 2%iger wäßriger Äthylamin-Lösung auf 6-Äthoxy-cumalin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Haussmann, *A.* **285**, 61). — Nadeln (aus Benzol + Äther). F: 81°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther. Leicht

löslich in Ammoniak und Natriumcarbonat-Lösung. Leicht löslich in verd. Salzsäure und kalter konzentrierter Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 130—140° Kohlendioxyd, Äthylchlorid und Äthylamin. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad entsteht 1-Äthyl-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3) (S. 361). Erhitzen mit ca. 11%iger Kalilauge führt zur Bildung von N-Äthyl-glutaconimid. Bei der Einw. von wäßr. Äthylamin-Lösung bildet sich zunächst 1-Äthyl-6-oxo-2-äthylimino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3), dann 1-Äthyl-6-oxo-2-äthylimino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5). — $AgC_{13}H_{16}O_6N$. Blaßgelb. Unlöslich. — Verbindung mit Äthylamin $2C_2H_7N + C_{13}H_{17}O_6N$. *B.* Aus 1-Äthyl-6-äthoxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(5) und 10%iger äther. Äthylamin-Lösung in Benzol (H.). Krystallpulver. F: ca. 158—160°. Wird durch Wasser teilweise in die Komponenten zerlegt. Gibt beim Kochen in Benzol 1-Äthyl-6-oxo-2-äthylimino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3).

1-Äthyl-6-äthoxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{15}H_{21}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}CH{-}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes des 1-Äthyl-6-äthoxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylesters-(5) mit Äthyljodid in Alkohol (H., *A.* **285**, 66). Beim Kochen des Silbersalzes des 1-Äthyl-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylesters mit Äthyljodid in Äther (H., *A.* **285**, 95). — Nadeln (aus Petroläther). F: ca. 56°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther.

1-Phenyl-6-oxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{17}H_{17}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}CH{-}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot OH$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, S. 362.

1-Phenyl-6-äthoxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{19}H_{21}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}CH{-}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes des 1-Phenyl-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylesters mit Äthyljodid in Äther (BAND, *A.* **285**, 119). — Nadeln (aus Ligroin). F: 115°.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6N$.

4.6.7-Trioxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5), 4.6.7-Trioxy-3.4-dihydro-carbostyril-carbonsäure-(5), 4.6.7-Trioxy-hydrocarbostyril-carbonsäure-(5) $C_{10}H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

(Formel: HO_2C, OH; HO·, HO· am Benzolring; CH, CH_2; NH, CO)

4-Oxy-6.7-dimethoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5), 4-Oxy-6.7-dimethoxy-hydrocarbostyril-carbonsäure-(5) $C_{12}H_{13}O_6N$ = $(HO_2C)(CH_3\cdot O)_2C_6H<^{CH(OH)\cdot CH_2}_{NH{-}{-}{-}CO}$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen des zugehörigen Lactons (Syst. No. 4300) mit Barytwasser (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* **19**, 2297). — Das Bariumsalz geht bei der Einw. von Säuren wieder in das Lacton über. — $Ba(C_{12}H_{12}O_6N)_2 + 6H_2O$. Nadeln.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_6N$.

4.5-Dioxo-2-[3.4-dioxy-phenyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(3) $C_{11}H_9O_6N$ = $OC{-}{-}{-}CH\cdot CO_2H$ / $OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_3(OH)_2$ bezw. desmotrope Formen.

4.5-Dioxo-2-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{15}O_6N$ = $OC{-}{-}{-}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalessigester und Vanillin in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (SIMON, CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **12**, 33; *C. r.* **138**, 979). — Prismen mit $2H_2O$. Zersetzt sich bei 180°. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung. — Ammoniumsalz. Krystalle. Zersetzt sich bei 175°. — Kaliumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_7N$.

1. 2.4-Dioxy-6-oxo-2.5-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), α.γ-Dioxy-α'-oxo-α.β'-lupetidin-β.β'-dicarbonsäure, 2.4-Dioxy-2.5-dimethyl-piperidon-(6)-dicarbonsäure-(3.5) $C_9H_{13}O_7N$ = $HO_2C\cdot(CH_3)C\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CO_2H$
OC——NH——C(OH)·CH_3.

2-Oxy-4-äthoxy-2.5-dimethyl-piperidon-(6)-dicarbonsäure-(3.5)-nitril-(5) (?), 2-Oxy-4-äthoxy-2.5-dimethyl-5-cyan-piperidon-(6)-carbonsäure-(3) (?) $C_{11}H_{16}O_5N_2$ = $NC\cdot(CH_3)C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CO_2H$
OC——NH——C(OH)·CH_3 (?). Zur Konstitution vgl. ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 161. — *B.* Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit Natronlauge (ERRERA, *G.* **31** II, 591; *B.* **34**, 3695). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 256° (Zers.) (E.). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Wasser (E.). — Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert (E.).

2-Oxy-4-äthoxy-2.5-dimethyl-piperidon-(6)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3)-nitril-(5) (?), 2-Oxy-4-äthoxy-2.5-dimethyl-5-cyan-piperidon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester(?) $C_{13}H_{20}O_5N_2$ = $NC\cdot(CH_3)C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
OC——NH——C(OH)·CH_3 (?). Zur Konstitution vgl. ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 161. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von α-[Äthoxymethylen]-acetessigsäure-äthylester auf α-Cyan-propionsäure-amid in Gegenwart von Natriumäthylat (ERRERA, *G.* **31** II, 589; *B.* **34**, 3693). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 202—203° (E.). Fast unlöslich in Benzol, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (E.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 6-Oxy-2.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (E.). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz in Methanol entsteht eine in Tafeln krystallisierende Verbindung [2-Methoxy-4-äthoxy-2.5-dimethyl-5-cyan-piperidon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester?], die beim Kochen mit konz. Salzsäure 6-Oxy-2.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) liefert (E., L.). Reagiert weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin (E., L.).

2. 2.4-Dioxy-6-oxo-2-methyl-5-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), 2.4-Dioxy-2-methyl-5-äthyl-piperidon-(6)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_{15}O_7N$ = $HO_2C\cdot(C_2H_5)C\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CO_2H$
OC—NH—C(OH)·CH_3.

2-Oxy-4-äthoxy-2-methyl-5-äthyl-piperidon-(6)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3)-nitril-(5) (?), 2-Oxy-4-äthoxy-2-methyl-5-äthyl-5-cyan-piperidon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester(?) $C_{14}H_{22}O_5N_2$ = $NC\cdot(C_2H_5)C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
OC——NH——C(OH)·CH_3 (?). *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 167). — Nadeln. F: 198°. Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol.

3. 2.4-Dioxy-6-oxo-2-methyl-5-propyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), 2.4-Dioxy-2-methyl-5-propyl-piperidon-(6)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{11}H_{17}O_7N$ = $HO_2C\cdot(C_2H_5\cdot CH_2)C\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CO_2H$
OC—NH—C(OH)·CH_3.

2-Oxy-4-äthoxy-2-methyl-5-propyl-piperidon-(6)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3)-nitril-(5) (?), 2-Oxy-4-äthoxy-2-methyl-5-propyl-5-cyan-piperidon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester (?) $C_{15}H_{24}O_5N_2$ = $NC\cdot(C_2H_5\cdot CH_2)C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
OC——NH——C(OH)·CH_3 (?). *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 205° (ERRERA, LABATE, *G.* **33** II, 165, 508). Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_7N$.

5.7-Dioxy-2-oxo-indolin-dicarbonsäure-(4.6), 5.7-Dioxy-oxindol-dicarbonsäure-(4.6) $C_{10}H_7O_7N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

Dimethylester $C_{12}H_{11}O_7N = (CH_3\cdot O_2C)_2(HO)_2C_6<{CH_2 \atop NH}>CO$. *B.* Beim Behandeln von 6-Nitro-3.5-dioxy-2.4-dicarbomethoxy-phenylessigsäure-methylester mit Zinn und Salzsäure oder besser mit Aluminiumspänen in alkal. Lösung (DOOTSON, *Soc.* 77, 1201, 1202). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 260—265° (Zers.).

Diäthylester $C_{14}H_{15}O_7N = (C_2H_5\cdot O_2C)_2(HO)_2C_6<{CH_2 \atop NH}>CO$. *B.* Analog dem Dimethylester. — F: 235—236° (Zers.) (D., *Soc.* 77, 1202).

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_7N$.

2.6-Dioxo-4-[2-oxy-phenyl]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{13}H_{11}O_7N = HO_2C\cdot HC\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CH\cdot CO_2H$ (OC—NH—CO) bezw. desmotrope Formen.

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-[2-oxy-phenyl]-3.5-dicyan-piperidin $C_{13}H_9O_3N_3 = NC\cdot HC\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CH\cdot CN$ (OC—NH—CO). *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-benzal-bis-[cyanessigsäure-äthylester] mit alkoh. Ammoniak (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 22). — Krystallinisch. Schmilzt nicht bei 280°. Unlöslich in Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol und Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_7N$.

Oxy-oxo-carbonsäure $C_{16}H_{15}O_7N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Ein **betainartiges Anhydrid** $C_{16}H_{13}O_6N$ und dessen **Dimethyläther** $C_{18}H_{17}O_6N$ **(Corydinsäure)** s. S. 281 u. 282.

$C(CH_3)\cdot C(CO_2H):C(CO_2H)\cdot CHO$

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_7N$.

2-[3.4-Dioxy-benzoyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.4), 2-[3.4-Dioxy-benzoyl]-cinchomeronsäure $C_{14}H_9O_7N$, Formel I.

I. (Pyridin: CO_2H, CO_2H, $CO\cdot C_6H_3(OH)_2$)   II. (Pyridin γ, β: CO_2H, CO_2H, $CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$)

2-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.4), 2-Veratroyl-cinchomeronsäure, Papaverinsäure $C_{16}H_{13}O_7N$, Formel II. Die Stellungsbezeichnung gilt für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Papaverinsäure" abgeleiteten Namen. — Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 357. — *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Papaverin (Bd. XXI, S. 220) mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung (G., *M.* 6, 374, 380). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) (G., STRACHE, *M.* 10, 692). F: 233° (Zers.) (G., *M.* 6, 381; vgl. a. G., KIRPAL, *M.* 17, 494). Sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Aceton, absol. Alkohol und kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser, löslich in heißem, sehr verd. Alkohol, Eisessig und salzsäurehaltigem Wasser (G., *M.* 6, 382). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 398; KIRPAL, *M.*

18, 466. Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 25°: 7×10^{-5} (aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt) (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 631). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt (G., *M.* **6**, 382). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in CO_2 und Pyropapaverinsäure (S. 378) (G., *M.* **6**, 394; G., ST., *M.* **10**, 694). Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure oder beim Kochen mit salpetriger Säure in Eisessig entsteht neben anderen Produkten Nitropapaverinsäure (S. 385) (G., *M.* **6**, 391). Wird bei langem Kochen mit alkoholischer oder 10%iger wäßriger Kalilauge kaum angegriffen (G., *M.* **6**, 396; G., HÖNIGSCHMID, *M.* **24**, 697). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht Protocatechusäure (G., *M.* **6**, 396). Beim Erhitzen von Papaverinsäure mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° bilden sich Papaverinsäure-γ-methylester, Papaverinsäure-dimethylester und Papaverinsäure-methylbetain (SCHRANZHOFER, *M.* **14**, 521; vgl. G., K., *M.* **17**, 491; W., *M.* **23**, 388, 390; G., H., *M.* **24**, 685, 691). Papaverinsäure-methylbetain entsteht in guter Ausbeute beim Erwärmen von Papaverinsäure mit Methyljodid in Soda-Lösung oder beim Behandeln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (G., H., *M.* **24**, 689, 692). Papaverinsäure liefert beim Kochen mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure Papaverinsäure-γ-methylester und etwas Papaverinsäure-dimethylester (W., *M.* **23**, 385, 388; G., H., *M.* **24**, 687 Anm. 2; vgl. G., K., *M.* **17**, 495). Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht Papaverinsäure-anhydrid (Syst. No. 4300) (G., ST., *M.* **10**, 159; G., SCHRANZHOFER, *M.* **13**, 698).

Salze: GOLDSCHMIEDT, *M.* **6**, 383. — $KC_{16}H_{12}O_7N$ (bei 100°). Nadeln. — $K_2C_{16}H_{11}O_7N + 2^1/_2H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. — $2CuC_{16}H_{11}O_7N + Cu(OH)_2 + 6H_2O$. Hellblaue Nadeln. Verliert bei 130° $5H_2O$ und wird dabei dunkelgrün. Unlöslich in Wasser. — $AgC_{16}H_{12}O_7N + C_{16}H_{13}O_7N + H_2O$. Gelbliche Nadeln oder gelbe Tafeln. — $Ag_2C_{16}H_{11}O_7N + 2^1/_2H_2O$. Farblose Nadeln (aus Wasser). Enthält bei 100° noch $^1/_2$ H_2O. Schwer löslich in Wasser. — $CaC_{16}H_{11}O_7N$ + aq(?). Blättchen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $BaC_{16}H_{11}O_7N$. Nadeln. In Wasser schwerer lö[illegible] als das Calciumsalz. — $C_{16}H_{13}O_7N + HCl$. Orangerote Krystalle (aus Salzsäure). Wird beim Erwärmen auf 105° oder bei der Einw. von Alkohol zersetzt. — $C_{16}H_{13}O_7N + HCl + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln.

Oxim $C_{16}H_{14}O_7N_2 = NC_5H_2(CO_2H)_2C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Papaverinsäure mit salzsaurem Hydroxylamin in Kalilauge (GOLDSCHMIEDT, STRACHE, *M.* **10**, 693). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—157°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (G., ST.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 418. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot und wird beim Erwärmen rotgelb (G., ST.).

Phenylhydrazon $C_{22}H_{19}O_6N_3 = NC_5H_2(CO_2H)_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Papaverinsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in verd. Alkohol (GOLDSCHMIEDT, *M.* **6**, 973). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (G.). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit: BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 418.

Papaverinsäure-β-methylester $C_{17}H_{15}O_7N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, KIRPAL, *M.* **17**, 496; WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 338. — *B.* Neben wenig Papaverinsäure-γ-methylester beim Kochen von Papaverinsäure-anhydrid mit Methanol (G., SCHRANZHOFER, *M.* **13**, 698; vgl. W., *M.* **23**, 387; G., HÖNIGSCHMID, *M.* **24**, 685). Beim Behandeln von Papaverinsäure-dimethylester mit methylalkoholischer Kalilauge, neben Papaverinsäure-γ-methylester (W., *M.* **23**, 385). — Krystalle (aus Methanol). F: 156° (G., H.), 156,5° (W., *M.* **23**, 336, 387). Sehr schwer löslich in Wasser (KIRPAL, *M.* **18**, 464). Löslich in Methanol (W., *M.* **23**, 386). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit: W., *M.* **23**, 336). — Lagert sich bei längerem Erhitzen auf die Schmelztemperatur in Papaverinsäure-γ-methylester um (G., H.). Wird beim Kochen mit Wasser leicht verseift (G., K.). Liefert beim Kochen mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure Papaverinsäure-dimethylester (G., K.). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° erhält man Papaverinsäure-dimethylester und ein Produkt, das beim Schütteln mit Silberoxyd in wäßr. Lösung Papaverinsäure-methylbetain liefert (G., H.).

CO_2H; $\cdot CO_2\cdot CH_3$; N; $\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$

Papaverinsäure-γ-methylester $C_{17}H_{15}O_7N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, KIRPAL, *M.* **17**, 496; WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 338. — *B.* Neben wenig Papaverinsäure-dimethylester beim Kochen von Papaverinsäure mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (G., K., *M.* **17**, 495; vgl. W., *M.* **23**, 385; G., HÖNIGSCHMID, *M.* **24**, 687 Anm. 2). Beim Erhitzen von Papaverinsäure mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100°, neben Papaverinsäure-dimethylester und Papaverinsäure-methylbetain (SCHRANZHOFER, *M.* **14**, 521, 532; vgl. G., K.; W., *M.* **23**, 388, 390; G., H.). Aus Papaverin-

$CO_2\cdot CH_3$; $\cdot CO_2H$; N; $\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$

säure-β-methylester bei längerem Erhitzen auf die Schmelztemperatur (G., H.). Neben Papaverinsäure-β-methylester beim Behandeln von Papaverinsäure-dimethylester mit methylalkoholischer Kalilauge (W., *M.* **23**, 385, 390). In geringer Menge neben Papaverinsäure-β-methylester beim Kochen von Papaverinsäure-anhydrid mit Methanol (W., *M.* **23**, 387; G., H.). — Nadeln (aus Wasser oder Methanol). F: 196° (Zers.) (G., K.), 195—197° (Zers.) (SCH.), 198° (Zers.) (G., H.). Löslich in Aceton, Alkohol und Essigester (SCH.), schwer löslich in Wasser (SCH.; K., *M.* **18**, 464) und kaltem Methanol (W., *M.* **23**, 386), unlöslich in Äther (SCH.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: W., *M.* **23**, 337. Fällungsreaktionen: G., K. — Wird bei anhaltendem Kochen mit Wasser verseift (G., K.; vgl. SCH.). Liefert beim Kochen mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure nur Spuren des Dimethylesters (G., K.). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° entsteht ein Produkt, das beim Schütteln mit Silberoxyd in wäßr. Lösung Papaverinsäure-methylbetain liefert; bei längerem Erhitzen bildet sich daneben etwas Papaverinsäure-dimethylester (G., H.).

Papaverinsäure-dimethylester $C_{18}H_{17}O_7N = NC_5H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben Papaverinsäure-γ-methylester und Papaverinsäure-methylbetain beim Erhitzen von Papaverinsäure mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (SCHRANZHOFER, *M.* **14**, 521, 531; vgl. GOLDSCHMIEDT, KIRPAL, *M.* **17**, 493; G., HÖNIGSCHMID, *M.* **24**, 685). In geringer Menge neben Papaverinsäure-γ-methylester beim Kochen von Papaverinsäure mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 385; G., H.). Aus Papaverinsäure-β-methylester beim Kochen mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (G., K.) oder beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (G., H.). — Tafeln (aus Aceton). F: 121—122° (G., K.), 122—124° (SCH.). Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Essigester (SCH.). — Wird bei längerem Kochen mit Wasser oder wäßr. Kalilauge zu Papaverinsäure verseift (G., K.; vgl. SCH.). Beim Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge entstehen Papaverinsäure-β-methylester und Papaverinsäure-γ-methylester (W.).

Papaverinsäure-β-äthylester $C_{18}H_{17}O_7N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, KIRPAL, *M.* **17**, 496; K., *M.* **18**, 464. — *B.* Beim Kochen von Papaverinsäure-anhydrid mit absol. Alkohol (G., STRACHE, *M.* **10**, 159; G., SCHRANZHOFER, *M.* **13**, 699). Aus Papaverinsäure beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (G., ST.; G., SCH.). — Nadeln. F: 187—188° (G., ST.; G., SCH.). Sehr schwer löslich in Wasser (K.).

CO_2H
$\cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
N $\cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$

Papaverinsäure-γ-äthylester $C_{18}H_{17}O_7N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Papaverinsäure mit absol. Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure unter Rückfluß (KIRPAL, *M.* **18**, 464). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Sehr schwer löslich in Wasser.

$CO_2 \cdot C_2H_5$
$\cdot CO_2H$
N $\cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$

Papaverinsäure-monoamid $C_{16}H_{14}O_6N_2 = NC_5H_2(CO_2H)(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Papaverinsäure-anhydrid in Benzol (GOLDSCHMIEDT, STRACHE, *M.* **10**, 160; G., SCHRANZHOFER, *M.* **13**, 700). Beim Eindampfen von Papaverinsäure-β-äthylester mit Ammoniak (G., ST.; G. SCH.). — $NH_4C_{16}H_{13}O_6N_2$. Nadeln. — $AgC_{16}H_{13}O_6N_2$. Nadeln. Lichtbeständig.

Papaverinsäure-monoanilid $C_{22}H_{18}O_6N_2 = NC_5H_2(CO_2H)(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Papaverinsäure-anhydrid mit Anilin (GOLDSCHMIEDT, SCHRANZHOFER, *M.* **13**, 700). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{22}H_{18}O_6N_2$. Amorph. F: 119°.

Papaverinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase der Veratroylapophyllensäure $C_{17}H_{17}O_8N = (HO)(CH_3)NC_5H_2(CO_2H)_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von Papaverinsäure-methylbetain (s. u.) mit viel konz. Salzsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoff (SCHRANZHOFER, *M.* **14**, 525; vgl. a. GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, *M.* **24**, 687, 694). — Das Chlorid liefert beim Kochen mit Wasser Papaverinsäure-methylbetain zurück (SCH.; G., H.). — $C_{17}H_{16}O_7N \cdot Cl + H_2O$. Gelbe Säulen oder Tafeln. F: 182° bis 184° (Zers.) (SCH.; vgl. a. G., H.). — $C_{17}H_{16}O_7N \cdot Cl + AuCl_3 + H_2O$. Gelbrote Blättchen (G., H.). — $4C_{17}H_{16}O_7N \cdot Cl + PtCl_4 + 8H_2O$ (G., H.; vgl. SCH.; G., KIRPAL, *M.* **17**, 503). Orangerote Krystalle (SCH.).

Anhydrid, Papaverinsäure-methylbetain, Veratroylapophyllensäure $C_{17}H_{15}O_7N = CH_3 \cdot \overset{+}{N}C_5H_2(CO_2H)(CO \cdot \overset{-}{O}) \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMID, *B.* **36**, 1851; *M.* **24**, 683, 696, 704. — *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Papaverinsäure in alkal. Lösung (G., H., *M.* **24**, 689). Beim Erwärmen von Papaverinsäure mit Methyljodid in Soda-Lösung (G., H., *M.* **24**, 689). Neben Papaverinsäure-γ-methylester und Papaverinsäure-dimethylester beim Erhitzen von Papaverinsäure mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (SCHRANZHOFER, *M.* **14**, 521, 523; G., H., *M.*

24, 685). Beim Erhitzen von Papaverinsäure-β-methylester oder Papaverinsäure-γ-methylester mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° und Schütteln des Reaktionsprodukts mit Silberoxyd in wäßr. Lösung (G., H., *M.* **24**, 686, 687). — Gelbe Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 192—194° (Zers.) (Sch.), 194° (Zers.) (G., H., *M.* **24**, 689). Schwer löslich in Aceton; löslich in Soda-Lösung; sehr schwer löslich in heißer konzentrierter Salzsäure (Sch.). — Gibt beim Kochen mit viel konz. Salzsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoff Papaverinsäure-chlormethylat (Sch., *M.* **14**, 525; vgl. a. G., H., *M.* **24**, 687, 694). Spaltet beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die O-Methylgruppen quantitativ, die N-Methylgruppe teilweise ab (G., H., *B.* **36**, 1853; *M.* **24**, 714). Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge oder Barytwasser Veratrumsäure und Apophyllensäure (S. 158) (G., H., *M.* **24**, 694, 696; vgl. Sch., *M.* **14**, 529). Beim Erhitzen mit Phenol bildet sich Pyropapaverinsäure-methylbetain (S. 378) (G., H., *M.* **24**, 701). — $AgC_{17}H_{14}O_7N$ (bei 100°). Krystallinisch. Zersetzt sich bei 137° (Sch., *M.* **14**, 524). Äußerst lichtempfindlich. — $Ba(C_{17}H_{14}O_7N)_2 + 6H_2O$. Grüngelbe Prismen (Sch., *M.* **14**, 524, 597).

x-Nitro-[2-veratroyl-cinchomeronsäure], Nitropapaverinsäure $C_{16}H_{12}O_9N_2 = NC_{12}H_4O(NO_2)(O\cdot CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Papaverinsäure beim Behandeln mit konz. Salpetersäure oder beim Kochen mit salpetriger Säure in Eisessig (Goldschmiedt, *M.* **6**, 391). — Hellgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 215° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser. — $Ag_2C_{16}H_{10}O_9N_2$. Nadeln (aus Wasser).

V. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n+1}O_3NS$.

1. **Trimethylenimin-β-sulfonsäure** $C_3H_7O_3NS = HN<{CH_2 \atop CH_2}>CH \cdot SO_3H$. *B.* Durch Eindampfen von β-Brommethyl-taurin (Bd. IV, S. 532) mit Barytwasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* **39**, 2891). — Krystalle. Sintert bei ca. 230°, schmilzt bei 245—247° und zersetzt sich bei ca. 255—263°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure β-Brommethyl-taurin, reagiert analog mit Jodwasserstoffsäure.

2. **Piperidin-sulfonsäure-(2), Piperidin-α-sulfonsäure** $C_5H_{11}O_3NS = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot SO_3H \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Piperidin mit Aminosulfonsäure im Rohr auf 180° (PAAL, HUBALECK, *B.* **34**, 2759). Durch Einw. von Natriumdisulfit auf salzsaures Piperidin-N-oxyd (Bd. XX, S. 80) in wäßr. Lösung (WOLFFENSTEIN, *B.* **26**, 2992). Aus dem Bariumsalz der Piperidin-N-sulfonsäure (Bd. XX, S. 83) beim Behandeln mit Schwefelsäure (P., H., *B.* **34**, 2763). — Prismen (aus Alkohol); F: 180° (W.). Spieße (aus Wasser); F: 187° bis 188° (P., H.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol (P., H.). — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure nicht verändert (P., H.). Beim Schmelzen des Kalium- oder Bariumsalzes mit Ätzkali entsteht 1.2.3.4-Tetrahydro-pyridin (P., H.). Beim Erhitzen mit Silberacetat und wenig Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure im Rohr auf 150° entsteht Pyridin (P., H.). — $KC_5H_{10}O_3NS$. Gelbliches Krystallpulver (P., H.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_5H_{10}O_3NS$. Blättchen (P., H.). — $Ba(C_5H_{10}O_3NS)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (P., H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. **Sulfonsäuren** $C_8H_{17}O_3NS$.

1. *2-Propyl-piperidin-sulfonsäure-(6), Coniin-sulfonsäure-(6)* $C_8H_{17}O_3NS = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ HO_3S \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Natriumdisulfit auf salzsaures [d-Coniin]-N-oxyd (Bd. XX, S. 117) in wäßr. Lösung (WOLFFENSTEIN, *B.* **28**, 1463). — Nadeln. F: 135°.

2. *2-Methyl-5-äthyl-piperidin-sulfonsäure-(6), Kopellidinsulfonsäure* $C_8H_{17}O_3NS = \begin{matrix} C_2H_5 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ HO_3S \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Natriumdisulfit-Lösung auf salzsaures dl-Kopellidin-N-oxyd (Bd. XX, S. 122) (LEVY, *B.* **28**, 2274). — F: 139°.

2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3NS$.

1. **Sulfonsäuren** $C_5H_5O_3NS$.

1. *Pyridin-sulfonsäure-(2), Pyridin-α-sulfonsäure* $C_5H_5O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von α-Pyridylmercaptan mit verd. Salpetersäure (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* **33**, 1560). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239—240°. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_5H_4O_3NS$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 290° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_5H_4O_3NS)_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

[Formel: Pyridinring mit N und $\cdot SO_3H$]

2. ***Pyridin-sulfonsäure-(3), Pyridin-β-sulfonsäure*** $C_5H_5O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Kochen von Pyridin mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure (O. FISCHER, *B.* **15**, 62; F., RENOUF, *B.* **17**, 763; WEIDEL, MURMANN, *M.* **16**, 750, 751; vgl. H. MEYER, RITTER, *M.* **35** [1914], 766) oder durch tagelanges Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure im Rohr auf 320—330° (F.). — Nadeln oder Blättchen (F., RIEMERSCHMID, *B.* **16**, 1183). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (F., RIE.). — Liefert bei der trocknen Destillation viel Pyridin neben Dipyridyl-(3.3′) (LEONE, OLIVERI, *G.* **15**, 275). Bei längerem Kochen mit Zinn und Salzsäure entsteht Piperidin (?) (F., RIE.). Bei der Einw. von Brom auf Pyridin-sulfonsäure-(3) in siedender wäßriger Lösung erhält man 3.5-Dibrom-4-amino-pyridin (F., RIE.; vgl. DOHRN, DIEDRICH, *A.* **494** [1932], 301; DEN HERTOG, WIBAUT, *R.* **51** [1932], 948). Gibt bei der Kalischmelze 3-Oxy-pyridin (F., REN., *B.* **17**, 763, 1896; vgl. W., M., *M.* **16**, 753). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Kaliumcyanid erhält man 3-Cyan-pyridin und Pyridin (F., *B.* **15**, 63). — $NH_4C_5H_4O_3NS$. Monoklin (v. LANG, *M.* **16**, 752; *Z. Kr.* **40**, 640; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 652). — $NaC_5H_4O_3NS + 1^1/_2H_2O$. Gelbliche Tafeln. Leicht löslich in Wasser (MURMANN, *C.* **1904** II, 454). — $KC_5H_4O_3NS$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (M.). — $Ba(C_5H_4O_3NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (F., *B.* **15**, 62; F., RIE., *B.* **16**, 1183). Sehr leicht löslich in Wasser (F.).

Anhydrid des Pyridin-sulfonsäure-(3)-hydroxymethylats, Pyridin-β-sulfonsäure-methylbetain $C_6H_7O_3NS = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5H_4\cdot SO_2\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Pyridin-sulfonsäure-(3) und Methyljodid durch Erhitzen auf 150° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HANTZSCH, *B.* **19**, 36) oder durch Erwärmen mit überschüssiger Soda-Lösung (H. MEYER, *M.* **24**, 203). — Krystalle (aus Wasser). F: 130° (Zers.) (M.). Ist gegen Säuren beständig (H.). Spaltet beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser Methylamin ab (H.).

2. **2.6-Dimethyl-pyridin-sulfonsäure-(4), α.α′-Lutidin-γ-sulfonsäure** $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 4-Mercapto-2.6-dimethyl-pyridin mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* **33**, 1566). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 300°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aceton. — $AgC_7H_8O_3NS$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser. — $Ba(C_7H_8O_3NS)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Anhydrid des 2.6-Dimethyl-pyridin-sulfonsäure-(4)-hydroxymethylats, α.α′-Lutidin-γ-sulfonsäure-methylbetain $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_5H_2(CH_3)_2\cdot SO_2\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine wäßr. Suspension von 1.2.6-Trimethyl-thiopyridon-(4) (Bd. XXI, S. 276) (MICHAELIS, HÖLKEN, *A.* **331**, 260). — Krystalle mit 2 (?) H_2O (aus Wasser). Verwittert an der Luft. Verkohlt, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol.

3. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3NS$.

1. Sulfonsäuren $C_9H_{11}O_3NS$.

1. ***1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5)*** $C_9H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Chinolin-sulfonsäure-(5) mit Zinn und heißer konzentrierter Salzsäure (LELLMANN, LANGE, *B.* **20**, 3089; CLAUS, *J. pr.* [2] **55**, 230). Bei der Reduktion von Halogen-chinolin-sulfonsäuren-(5) und Oxy-chinolin-sulfonsäuren-(5) s. bei diesen. — Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser); bei langsamer Krystallisation erhält man rhombisch bipyramidale, bei rascher monoklin prismatische Krystalle (LEPPLA, *B.* **20**, 3088; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 785). Zersetzt sich bei ca. 315—318° (CL.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (CL.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig oder Chloroform oder von Brom ohne Lösungsmittel 7-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5) (CL.). — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine braune Färbung, die bald purpurn wird und beim Erwärmen in Grün übergeht (LE., LA.). — $NH_4C_9H_{10}O_3NS + H_2O$. Platten oder Prismen (CL.). Leicht löslich in heißem Wasser. Färbt sich allmählich braun. — $KC_9H_{10}O_3NS + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (CL.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — $KC_9H_{10}O_3NS$ (CL.,

GIWARTOVSKY, *J. pr.* [2] **54**, 385). — $Cu(C_9H_{10}O_3NS)_2 + 3H_2O$. Braune Plättchen (CL.). — $AgC_9H_{10}O_3NS$. Krystalliner Niederschlag (CL.). Sehr lichtempfindlich. — $Ca(C_9H_{10}O_3NS)_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystalle (CL.). — $Ba(C_9H_{10}O_3NS)_2 + 3^1/_2H_2O$. Blättchen (CL.). Mäßig löslich in Wasser. — $Pb(C_9H_{10}O_3NS)_2 + 2^1/_2H_2O$. Gelbrote Blättchen (CL.). — $Ni(C_9H_{10}O_3NS)_2 + 3^1/_2H_2O$. Hellgrüne Krystalle (CL.).

7 - Brom - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin - sulfonsäure - (5) $C_9H_{10}O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5) bei der Einw. von Brom in Eisessig oder Chloroform oder ohne Lösungsmittel (CLAUS, *J. pr.* [2] **55**, 234). — Nadeln (aus Wasser). F: 285°. Mäßig löslich in heißem Wasser.

[Formel: HO_3S, Br; CH_2, CH_2, NH, CH_2]

2. ***1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8)*** $C_9H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Chinolin-sulfonsäure-(8) mit Zinn und konz. Salzsäure (CLAUS, GÜNTHER, *J. pr.* [2] **55**, 94). Durch Reduktion von Halogen-chinolin-sulfonsäuren-(8), s. bei diesen. — Schuppen. Zersetzt sich bei 240—242° (CL., G.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (CL., G.). — Liefert mit 1 Mol Brom ohne Lösungsmittel oder in Chloroform-Lösung 6-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) (CL., G., *J. pr.* [2] **55**, 108). Bei der Einw. von 5 Mol Brom auf 1 Mol 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) in Gegenwart von Wasser erhält man als Hauptprodukt 3.6.8-Tribrom-chinolin, daneben entstehen 8-Brom-chinolin, 6.8-Dibrom-chinolin und andere Produkte (CL., G., *J. pr.* [2] **55**, 103; vgl. a. CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 489; CL., *J. pr.* [2] **55**, 229). Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) im Rohr auf 270° entsteht Chinolin in geringer Menge (CL., G., *J. pr.* [2] **55**, 101). Wird das Ammoniumsalz mit Ammoniumchlorid im Ammoniak-Strom über freier Flamme erhitzt, so entsteht 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin (CL., G., *J. pr.* **55**, 102). Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 250° entsteht 8-Oxy-chinolin (CL., G., *J. pr.* [2] **55**, 100). — $NH_4C_9H_{10}O_3NS$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 235° (CL., G., *J. pr.* [2] **55**, 97). Leicht löslich in Wasser. — $KC_9H_{10}O_3NS$. Tafeln und Säulen (aus Wasser) (CL., G.). Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_{10}O_3NS)_2 + 4H_2O$. Dunkelbraune Blättchen (aus verd. Alkohol) (CL., G.). — $AgC_9H_{10}O_3NS$. Nadeln (CL., G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in verd. Alkohol. — $Ca(C_9H_{10}O_3NS)_2 + 3H_2O$. Krystalle (CL., G.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_{10}O_3NS)_2$. Tafeln (aus Wasser) (CL., G.). Löslich in Wasser.

[Formel: CH_2, CH_2, NH, CH_2, HO_3S]

1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8)-methylester, Kairolin-sulfonsäure-(8)-methylester $C_{11}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot O_3S\cdot C_6H_3{<}{CH_2—CH_2 \atop N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes der 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) mit überschüssigem Methyljodid auf 140° (CLAUS, GÜNTHER, *J. pr.* [2] **55**, 99). — $C_{11}H_{15}O_3NS + HI$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Sehr wenig beständig. Beim Behandeln mit heißem Wasser entsteht Kairolin-sulfonsäure-(8)-methylbetain (s. u.).

Anhydrid des 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8)-hydroxymethylats, Kairolin-sulfonsäure-(8)-methylbetain $C_{11}H_{15}O_3NS = O\cdot O_2S\cdot C_6H_3{<}{CH_2—CH_2 \atop \overset{+}{N}(CH_3)_2\cdot CH_2}$. *B.* Beim Behandeln des Hydrojodids des 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8)-methylesters mit heißem Wasser (CLAUS, GÜNTHER, *J. pr.* [2] **55**, 100). — Prismen (aus Wasser). F: 251°.

6-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) $C_9H_{10}O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 1 Mol 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) in Chloroform oder ohne Lösungsmittel (CLAUS, GÜNTHER, *J. pr.* [2] **55**, 108). — Nadeln. F: 245°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, etwas leichter in Eisessig. — Liefert bei der Einw. von Brom in Gegenwart von Wasser 3.6.8-Tribrom-chinolin. Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 250—270° entsteht 8-Oxy-chinolin. — **Ammoniumsalz.** Hellgelbe Säulen (aus Wasser oder Alkohol). — **Kaliumsalz.** Nadeln und Säulen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. — $AgC_9H_9O_3NBrS$. Krystallpulver. — $Ca(C_9H_9O_3NBrS)_2 + 4H_2O$. Gelbe Säulen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_9O_3NBrS)_2 + 5H_2O$. Hellgelbe Plättchen. — $Co(C_9H_9O_3NBrS)_2 + 6H_2O$. Rosa Krystalle. — $Ni(C_9H_9O_3NBrS)_2 + 5H_2O$. Grüne Krystalle.

[Formel: Br, CH_2, CH_2, NH, CH_2, HO_3S]

Anhydrid des 1-Methyl-6-brom-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8)-hydroxymethylats, 6-Brom-kairolin-sulfonsäure-(8)-methylbetain $C_{11}H_{14}O_3NBrS$ = $\bar{O}\cdot O_2S\cdot C_6H_2Br<$ CH_2—CH_2 / $\overset{+}{N}(CH_3)_2\cdot CH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der 6-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) mit Methyljodid im Rohr auf 140° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser oder Alkohol (CLAUS, GÜNTHER, *J. pr.* [2] **55**, 111). — Nadeln. F: 253°. Leicht löslich in Wasser.

3. ***1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin-sulfonsäure-(3)*** $C_9H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Oxy-tetrahydroisochinolin durch Einw. von Natriumdisulfit-Lösung und Salzsäure (MAASS, WOLFFENSTEIN, *B.* **30**, 2191). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185—186°.

[Formel: C_6H_4 mit CH_2—$CH\cdot SO_3H$—NH—CH_2]

2. Sulfonsäuren $C_{10}H_{13}O_3NS$.

1. ***6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8?)*** $C_{10}H_{13}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(8?) mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, ZIEMSSEN, *B.* **24**, 2120). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser).

[Formel: $CH_3\cdot$ Benzolring mit CH_2—CH_2—CH_2—NH; (?)HO_3S]

2. ***8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(6)*** $C_{10}H_{13}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 8-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(6) mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, ZIEMSSEN, *B.* **24**, 2120). — Krystalle. — Gibt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit eine grüne Färbung.

[Formel: $HO_3S\cdot$ Benzolring mit CH_2—CH_2—CH_2—NH; CH_3]

3. ***8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(x)*** $C_{10}H_{13}O_3NS$ = $HNC_9H_9(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 8-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(x) mit Zinn und konz. Salzsäure (LELLMANN, ZIEMSSEN, *B.* **24**, 2118). — Blättchen (aus Wasser).

4. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3NS$.

1. Indol-sulfonsäure-(2) $C_8H_7O_3NS = C_6H_4<\frac{CH}{NH}>C\cdot SO_3H$.

1-Methyl-indol-sulfonsäure-(2) $C_9H_9O_3NS = C_6H_4<\frac{CH}{N(CH_3)}>C\cdot SO_3H$ [1]. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben N-Methyl-N-phenyl-glycin beim Erwärmen von Methylanilin mit Glyoxal-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 760) in verd. Alkohol (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* **27**, 3256). — Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Salzsäure 1-Methyl-oxindol. — $NaC_9H_8O_3NS$. Blätter (aus Wasser).

2. 2-Methyl-indol-Bz-sulfonsäure $C_9H_9O_3NS = HO_3S\cdot C_6H_3<\frac{CH}{NH}>C\cdot CH_3$.

B. Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf 2-Methyl-indol unterhalb 60° (BAYER & Co., D.R.P., 137117; *C.* **1903** I, 109; *Frdl.* **7**, 292). — Leicht löslich in Wasser und verd. Mineralsäuren (B. & Co., D. R. P. 137117). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 141354; *C.* **1903** I, 1198; *Frdl.* **7**, 363. — $Ba(C_9H_8O_3NS)_2$. Leicht löslich in heißem Wasser (B. & Co., D. R. P. 137117).

1.2-Dimethyl-indol-Bz-sulfonsäure $C_{10}H_{11}O_3NS = HO_3S\cdot C_6H_3<\frac{CH}{N(CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 1.2-Dimethyl-indol mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) (BAYER & Co., D. R. P. 137117; *C.* **1903** I, 109; *Frdl.* **7**, 292). — Leicht löslich in Wasser und verd. Mineralsäuren (B. & Co., D. R. P. 137117). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 141354; *C.* **1903** I, 1198; *Frdl.* **7**, 363. — $NaC_{10}H_{10}O_3NS$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (B. & Co., D. R. P. 137117).

---

[1] Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von RASCHIG, *B.* **59**, 589; R., PRAHL, *B.* **59**, 2025; **61**, 179; *A.* **448**, 265; STELLING, *Celluloseschemie* **9**, 100; *C.* **1928** II, 2718; HOOVER, HUNTER, SANKEY, *J. phys. Chem.* **34**, 1361; BACKER, MULDER, *R.* **52**, 454; vgl. auch SCHROETER, *B.* **59**, 2341; **66**, 1038; SCHR., SULZBACHER, *B.* **61**, 1616, 1620.

3. 2.5-Dimethyl-indol-Bz-sulfonsäure $C_{10}H_{11}O_3NS$ = $(HO_3S)(CH_3)C_6H_2<^{CH}_{NH}>C \cdot CH_3$.

1-Äthyl-2.5-dimethyl-indol-Bz-sulfonsäure $C_{12}H_{15}O_3NS$ = $(HO_3S)(CH_3)C_6H_2<^{CH}_{N(C_2H_5)}\gg C \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf 1-Äthyl-2.5-dimethyl-indol unterhalb 60° (BAYER & Co., D. R. P. 137117; *C.* **1903** I, 109; *Frdl.* **7**, 292). — Leicht löslich in Wasser und verd. Mineralsäuren (B. & Co., D. R. P. 137117). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 141354; *C.* **1903** I, 1198; *Frdl.* **7**, 363. — $Ba(C_{12}H_{14}O_3NS)_2 + 3H_2O$ (B. & Co., D. R. P. 137117).

5. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3NS$.

1. Sulfonsäuren $C_9H_7O_3NS$.

1. ***Chinolin-sulfonsäure-(5)*** $C_9H_7O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin oberhalb 120° (BEDALL, O. FISCHER, *B.* **15**, 684; F., *B.* **15**, 1979; **20**, 731; RIEMERSCHMIED, *B.* **16**, 721; LA COSTE, VALEUR, *B.* **20**, 95; CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 258); bei 125° bis 130° erhält man mit 10—20% SO_3 enthaltender Schwefelsäure neben Chinolin-sulfonsäure-(5) reichliche Mengen Chinolin-sulfonsäure-(8) und wenig Chinolin-sulfonsäure-(7), oberhalb 170° nur Chinolin-sulfonsäure-(8) (CL., *J. pr.* [2] **37**, 260; vgl. LELLMANN, *B.* **20**, 2173). Durch Erhitzen von 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Nitrobenzol oder Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure (LEL., LANGE, *B.* **20**, 1446). — Krystalle mit 1 H_2O. Monoklin prismatisch (LEPPLA, *B.* **20**, 1447; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 755). Leicht löslich in Wasser (F., *B.* **15**, 1979; LA C., V.). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5) reduziert (LEL., LA., *B.* **20**, 3089). Beim Eintragen einer Lösung von 1 Mol Brom in Eisessig in eine heiße Lösung von Chinolin-sulfonsäure-(5) in konz. Bromwasserstoffsäure entsteht 3-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) (CL., *J. pr.* [2] **55**, 227). Bei der Bromierung in wäßr. Lösung oder ohne Lösungsmittel entstehen 3.5.8-Tribrom-chinolin und 3.5.6.8-Tetrabrom-chinolin (CL., *J. pr.* [2] **55**, 228): Chinolin-sulfonsäure-(5) geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 250—300° in Chinolin-sulfonsäure-(6) über (LEL., REUSCH, *B.* **22**, 1391). Liefert bei der Kalischmelze 5-Oxy-chinolin (RIE., *B.* **16**, 721; Dissertation [München 1883], S. 18; CL., HOWITZ, *J. pr.* [2] **47**, 431) und wenig 2(?).5-Dioxy-chinolin (LEL., *B.* **20**, 2174; vgl. DIAMANT, *M.* **16**, 761). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Kaliumcyanid entsteht 5-Cyan-chinolin (F., *B.* **20**, 731; LEL., LANGE, *B.* **20**, 1449). — $Ca(C_9H_6O_3NS)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol) (LA C., V., *B.* **20**, 98). — Quecksilbersalz. Unlöslich in kaltem Wasser (LA C., V., *B.* **20**, 96).

Anhydrid des Chinolin-sulfonsäure-(5)-hydroxymethylats, Chinolin-sulfonsäure-(5)-methylbetain $C_{10}H_9O_3NS = CH_3 \cdot \overset{+}{N}C_9H_6 \cdot SO_2 \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der Chinolin-sulfonsäure-(5) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 135). — Säulen. Zersetzt sich nicht unterhalb 360°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

6-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von rauchender Schwefelsäure (60% SO_3-Gehalt) auf 6-Chlor-chinolin auf dem Wasserbad (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 372). — Tafeln oder Würfel mit 1 H_2O (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5). Wird beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung unter Bildung von Chlorchinolinen und Schwefelsäure zersetzt. Einw. von Brom: CL., SCH. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 230—240° entsteht 6-Chlor-chinolin. — $KC_9H_5O_3NClS + 1^1/_2H_2O$. Tafeln. Löslich in heißem Wasser.

8-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Chlor-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) auf 140° (CLAUS, SCHÖLLER, *J. pr.* [2] **48**, 148). — Säulen oder Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich unterhalb 300° nicht. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5). — Ammoniumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich am Licht rötlich. — $NaC_9H_5O_3NClS + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich

in Wasser. — $Cu(C_9H_5O_3NClS)_2 + 4H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln und Säulen. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_9H_5O_3NClS$. Krystalliner Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_9H_5O_3NClS)_2 + 7H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_3NClS = NC_9H_5Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der 8-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Äthyljodid im Rohr auf 120° (CLAUS, SCHÖLLER, *J. pr.* [2] **48**, 150). — Nadeln. F: 140°.

3-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-chinolin beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 250—300° (CL., SCHMEISSER, *J. pr.* [2] **40**, 447) oder bei längerem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (30—40% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad (CL., SCH., *J. pr.* [2] **40**, 448). Beim Eintragen einer Lösung von 1 Mol Brom in Eisessig in eine heiße Lösung von Chinolin-sulfonsäure-(5) in konz. Bromwasserstoffsäure (CL., *J. pr.* [2] **55**, 227). — Nadeln und Prismen mit $1^1/_2H_2O$. Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen (CL., SCH.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (CL., SCH.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5) (CL., SCH.). Reagiert mit Brom erst bei längerem Kochen (CL., SCH.). — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (CL., SCH.). — $KC_9H_5O_3NBrS + H_2O$. Monoklin prismatische(?) Krystalle (CL., SCH.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 7H_2O$. Grüne Krystalle (CL., SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Pulver (CL., SCH.). Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 7H_2O$. Nadeln (CL., SCH.). Sehr leicht löslich. — $Ba(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (CL., SCH.). Leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_3NBrS = NC_9H_5Br \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der 3-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) (CLAUS, SCHMEISSER, *J. pr.* [2] **40**, 453). — Nadeln (aus Äther). F: 125° (unkorr.).

Chlorid $C_9H_5O_2NClBrS = NC_9H_5Br \cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Chloroform), Prismen (aus Äther). F: 82° (unkorr.) (CLAUS, SCHMEISSER, *J. pr.* [2] **40**, 452).

Amid $C_9H_7O_2N_2BrS = NC_9H_5Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 255° (unkorr.) (CLAUS, SCHMEISSER, *J. pr.* [2] **40**, 453).

6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) aus 6-Brom-chinolin bei der Einw. von warmer Pyroschwefelsäure (LA COSTE, *B.* **15**, 1910) oder beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (60% SO_3-Gehalt) auf 170—180° (CLAUS, REINHARD, *J. pr.* [2] **49**, 530, 533). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) (LA. C.). 1 Tl. der wasserfreien Säure löst sich bei 22° in 646 Tln. und bei Siedehitze in 36,3 Tln. Wasser (LA C.). Liefert beim Erwärmen mit Brom 3.5.6-Tribrom-chinolin und 3.5.6.8-Tetrabrom-chinolin (CL., R., *J. pr.* [2] **49**, 534, 539). — Ammoniumsalz. Nadeln (CL., R.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $KC_9H_5O_3NBrS + 1^1/_2H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (LA C.; CL., R.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser; 1 Tl. löst sich bei 22° in 5,8 Tln. Wasser. — $AgC_9H_5O_3NBrS$. Nadeln (aus Wasser) (LA C.). — $Mg(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 9H_2O$. Nadeln (LA C.). — $Ca(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 5H_2O$. Krystalle (CL., R.). Leicht löslich in siedendem Wasser. — $Ba(C_9H_5O_3NBrS)_2$. Krystallisiert nach LA COSTE in Nadeln mit 2 H_2O, nach CLAUS, REINHARD ohne Wasser. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser (LA C.; CL., R.). — $Zn(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 9H_2O$. Tafeln (LA C.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $Mn(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 6H_2O$. Tafeln (LA C.).

8-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen mit 2-Nitrophenol, Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 155—160° (LELLMANN, LANGE, *B.* **20**, 3086). — Nadeln oder Blättchen mit 1 H_2O. Wird von Zinn und Salzsäure zu 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5) reduziert. — $Ca(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 6^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2. ***Chinolin-sulfonsäure-(6)*** $C_9H_7O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Sulfanilsäure mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (HAPP, *B.* **17**, 192; O. FISCHER, WILLMACK, *B.* **17**, 440; Höchster Farbw., D. R. P. 26430; *Frdl.* **1**, 183) oder mit Arsensäure, Glycerin und konz. Schwefelsäure (KNUEPPEL, *B.* **29**, 707). Durch 8-stdg. Erhitzen von Chinolin mit konz. Schwefelsäure auf 300° (v. GEORGIEVICS, *M.* **8**, 577; vgl. BASF, D. R. P. 40901; *Frdl.* **1**, 181). Durch mehrstündiges Erhitzen von Chinolin-sulfonsäure-(5) (LELLMANN, REUSCH, *B.* **22**, 1391) oder Chinolin-sulfonsäure-(8) (v. G., *M.* **8**, 639) mit konz. Schwefelsäure auf 300°. — Monoklin (KÖCHLIN, *M.* **8**, 644). Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O (H.), 2 H_2O (F., W.). Schmilzt nicht unterhalb

260° (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (H.). — Liefert mit 2 Mol Brom in kalter wäßriger Lösung 3.6-Dibrom-chinolin (CLAUS, KÜTTNER, *B.* **19**, 2884), mit mehr Brom 3.6.8-Tribrom-chinolin (CL., K.). Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 6-Oxy-chinolin (H.; v. G., *M.* **8**, 578). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes oder Bariumsalzes mit Kaliumcyanid entsteht 6-Cyan-chinolin (F., W.; v. G., *M.* **8**, 578). — $NaC_9H_6O_3NS$ (120°). Spieße (H.). — $KC_9H_6O_3NS$ (120°). Tafeln (H.). — $AgC_9H_6O_3NS$. Nadeln (H.). — $2AgC_9H_6O_3NS + C_9H_7O_3NS$. Nadeln (H.). — $Ba(C_9H_6O_3NS)_2$ (120°). Blättchen (H.; v. G.).

Anhydrid des Chinolin-sulfonsäure-(6)-hydroxymethylats, Chinolin-sulfonsäure-(6)-methylbetain $C_{10}H_9O_3NS = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_9H_6\cdot SO_2\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der Chinolin-sulfonsäure-(6) mit Methyljodid auf 100° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 136).

Anhydrid des Chinolin-sulfonsäure-(6)-hydroxyäthylats, Chinolin-sulfonsäure-(6)-äthylbetain $C_{11}H_{11}O_3NS = C_2H_5\cdot\overset{+}{N}C_9H_6\cdot SO_2\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Chinolin-sulfonsäure-(6) mit Äthylbromid (CLAUS, MUCHALL, *B.* **18**, 366). — Krystalle mit $2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — Wird durch gelindes Erhitzen mit Wasser, Alkalien, Barytwasser oder Silberoxyd nicht verändert (CL., STEGELITZ, *B.* **19**, 922). — $C_{11}H_{11}O_3NS + KBr + 3Br$. Goldgelbe Nadeln (CL., ST.). Wenig beständig. — $C_{11}H_{11}O_3NS + KI + 3I$. Braune Nadeln (CL., ST.). Spaltet bei 100° 1 Atom Jod ab. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{11}H_{11}O_3NS + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 250° (CL., ST.).

Anhydrid des Chinolin-sulfonsäure-(6)-hydroxybenzylats, Chinolin-sulfonsäure-(6)-benzylbetain $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot\overset{+}{N}C_9H_6\cdot SO_2\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Durch Behandeln des Silbersalzes der Chinolin-sulfonsäure-(6) mit Benzylchlorid oder -bromid auf dem Wasserbad (CLAUS, STEGELITZ, *B.* **19**, 920). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BECKENKAMP; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 772). — $C_{16}H_{13}O_3NS + KI + 3I$. Bläulich schillernde Nadeln. Spaltet bei 100° 1 Atom Jod ab.

5-Brom-chinolin-sulfonsäure-(6) $C_9H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 5-Brom-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3-Gehalt) auf 130—140°, neben 5-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) (CLAUS, WÜRTZ, *J. pr.* [2] **40**, 458). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Einw. von Brom: CL., W. — $NaC_9H_5O_3NBrS + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 7H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser.

Br; HO_3S; N

Äthylester $C_{11}H_{10}O_3NBrS = NC_9H_5Br.SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der 5-Brom-chinolin-sulfonsäure-(6) (CLAUS, WÜRTZ, *J. pr.* [2] **40**, 459). — Blättchen. F: 130° (unkorr.).

Chlorid $C_9H_5O_2NClBrS = NC_9H_5Br\cdot SO_2Cl$. F: 95° (unkorr.) (CLAUS, WÜRTZ, *J. pr.* [2] **40**, 459).

Amid $C_9H_7O_2N_2BrS = NC_9H_5Br\cdot SO_2\cdot NH_2$. Krystalle. F: 195° (unkorr.) (CLAUS, WÜRTZ, *J. pr.* [2] **40**, 459).

3. ***Chinolin-sulfonsäure-(7)*** $C_9H_7O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (10—20% SO_3-Gehalt) auf Chinolin bei höchstens 125—130° (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 261). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Beim Erwärmen mit Brom in wäßr. Lösung erhält man je nach den Bedingungen 7.x-Dibrom-chinolin (F: 255°) oder 7.x.x-Tribrom-chinolin (F: 199°). — $NaC_9H_6O_3NS + 3H_2O$. Körnig. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_9H_6O_3NS + 1^1/_2$ bis $2H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_6O_3NS)_2 + 2H_2O$. Dunkelgrünes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Nadeln. Leicht löslich. — $Ca(C_9H_6O_3NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_6O_3NS)_2 + 4H_2O$. Krystallin. — $Pb(C_9H_6O_3NS)_2$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser.

HO_3S; N

Chlorid $C_9H_6O_2NClS = NC_9H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Verreiben der Salze der Chinolinsulfonsäure-(7) mit Phosphorpentachlorid (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 262). — Zähe, braune Masse. Kaum löslich in Äther und Chloroform.

Amid $C_9H_8O_2N_2S = NC_9H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. Krystallpulver. F: 119° (unkorr.) (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 263). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Anhydrid des Chinolin-sulfonsäure-(7)-hydroxyäthylats, Chinolin-sulfonsäure-(7)-äthylbetain $C_{11}H_{11}O_3NS = C_2H_5 \cdot \overset{+}{N}C_9H_6 \cdot SO_2 \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Chinolin-sulfonsäure-(7) mit Äthyljodid auf 140° (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 263). — Nadeln (aus Alkohol). F: 275° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol. — Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

4. ***Chinolin-sulfonsäure-(8)*** $C_9H_7O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin oberhalb 120° (BEDALL, O. FISCHER, *B.* **15**, 684; F., *B.* **15**, 1979; **20**, 731; LA COSTE, VALEUR, *B.* **20**, 95; CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 258; vgl. LJUBAWIN, *A.* **155**, 313); bei 125—130° erhält man mit 10—20% SO_3 enthaltender Schwefelsäure als Nebenprodukt Chinolin-sulfonsäure-(5) und geringe Mengen Chinolin-sulfonsäure-(7), oberhalb 170° nur Chinolin-sulfonsäure-(5) (CL., *J. pr.* [2] **37**, 260). Durch Erhitzen von Chinolin mit konz. Schwefelsäure auf 220—230° (v. GEORGIEVICS, *M.* **8**, 641). — Säulen. Sehr schwer löslich in Wasser (LA C., V.). — Liefert bei der trocknen Destillation Dichinolyl-(3.7′ oder 4.7′) (F: 192—193°) (Syst. No. 3491) (F., VAN LOO, *B.* **17**, 1899). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Chinolinsäure (F., RENOUF, *B.* **17**, 755) und 2-Amino-3-sulfo-benzoesäure (ZÜRCHER, *B.* **21**, 180; vgl. SUCHARDA, *C.* **1927** I, 3005). Wird durch Zinn und Salzsäure zu 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) reduziert (CL., GÜNTHER, *J. pr.* [2] **55**, 94). Bei der Einw. von Brom in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser entstehen 3.6.8-Tribrom-chinolin und 3.5.6.8-Tetrabrom-chinolin (CLAUS, HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 331; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 484; CL., *J. pr.* [2] **55**, 228). Chinolin-sulfonsäure-(8) liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 190—200° 8-Oxy-chinolin (B., F., *B.* **15**, 684; v. G., *M.* **8**, 641). Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 300° in Chinolin-sulfonsäure-(6) über (v. G., *M.* **8**, 639). Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 160° entsteht 8-Nitro-chinolin (CL., KÜTTNER, *B.* **19**, 2886). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Kaliumcyanid entstehen 8-Cyan-chinolin und 5-Cyan-chinolin (F., *B.* **15**, 1980). — $NH_4C_9H_6O_3NS + H_2O$. Tafeln (CL., GÜ., *J. pr.* [2] **55**, 97 Anm.). Verwittert an der Luft. — $NaC_9H_6O_3NS + 5H_2O$. Nadeln (CL., *J. pr.* [2] **37**, 265). — $KC_9H_6O_3NS + 2H_2O$. Säulen (CL., *J. pr.* [2] **37**, 265). — $Cu(C_9H_6O_3NS)_2 + 2H_2O$. Grüne Nadeln (CL., *J. pr.* [2] **37**, 265). — $Ca(C_9H_6O_3NS)_2 + 6H_2O$. Nadeln (CL., G., *J. pr.* [2] **55**, 98 Anm.). — $Ca(C_9H_6O_3NS)_2 + 9H_2O$. Tafeln. Monoklin prismatisch (BODEWIG, *B.* **20**, 97; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 754). — $Pb(C_9H_6O_3NS)_2$. Säulen. Sehr schwer löslich in Wasser (CL., *J. pr.* [2] **37**, 265).

Methylester $C_{10}H_9O_3NS = NC_9H_6 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Chinolin-sulfonsäure-(8) mit Methyljodid auf 85° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 132). — Prismen. F: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin. — Wird durch Wasser verseift.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_3NS = NC_9H_6 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von Chinolin-sulfonsäure-(8) (CLAUS, KÜTTNER, *B.* **19**, 925). Durch Erhitzen des Silbersalzes der Chinolin-sulfonsäure-(8) mit Äthyljodid im Rohr auf 90° (CL., STEINITZ, *A.* **282**, 133; vgl. CL., K.). — Krystalle. F: 73° (CL., ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (CL., K.). — Wird beim Kochen mit Wasser verseift (CL., K.). Liefert beim Erhitzen mit Brom in Chloroform im Rohr auf 180° 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) (CL., *J. pr.* [2] **37**, 266; vgl. CL., REINHARD, *J. pr.* [2] **49**, 532; CL., *J. pr.* [2] **55**, 226).

Benzylester $C_{16}H_{13}O_3NS = NC_9H_6 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Chinolin-sulfonsäure-(8) mit Benzylchlorid im Rohr auf 90° (CLAUS, STEINITZ, *A.* **282**, 133). — Tafeln und Prismen (aus Äther). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Ligroin. — Verhalten beim Erhitzen auf 200°: CL., ST.

Chlorid $C_9H_6O_2NClS = NC_9H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Chinolin-sulfonsäure-(8) oder ihre Salze (CLAUS, KÜTTNER, *B.* **19**, 926; EDINGER, *B.* **41**, 937). — Nadeln. F: 124° (CL., K.), 122° (E.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (CL., K.).

Amid $C_9H_8O_2N_2S = NC_9H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln des Chlorids (s. o.) mit konz. Ammoniak (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **8**, 184). — Nadeln (aus Wasser). F: 183—184°.

Bromamid $C_9H_7O_2N_2BrS = NC_9H_6 \cdot SO_2 \cdot NHBr$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln des Amids mit Kaliumhypobromit in wäßr. Lösung bei 20—25° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **8**, 184). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 137° und 146°. — Zersetzt sich im Licht unter Abspaltung von Brom. Scheidet aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod ab. — $KC_9H_6O_2N_2BrS + 2H_2O$. Gelbliche Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird bei 65—75° wasserfrei. — $Ba(C_9H_6O_2N_2BrS)_2 + 2H_2O$. Krystalle.

5-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(8) $C_9H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3-Gehalt) auf 150° (CLAUS, JUNGHANNS, *J. pr.* [2] **48**, 263). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 350°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) reduziert. — Ammoniumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $NaC_9H_5O_3NClS$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $KC_9H_5O_3NClS + H_2O$. Krystalle. — $AgC_9H_5O_3NClS$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_9H_5O_3NClS)_2$ (bei 110°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_3NClS = NC_9H_5Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der Chinolin-sulfonsäure-(8) bei 145° (CLAUS, JUNGHANNS, *J. pr.* [2] **48**, 266). — Säulen und Prismen (aus Äther). F: 85°. — Wird beim Kochen mit Wasser verseift.

Chlorid $C_9H_5O_2NCl_2S = NC_9H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen der Alkalisalze der Chinolin-sulfonsäure-(8) mit Phosphorpentachlorid auf 110° (CLAUS, JUNGHANNS, *J. pr.* [2] **48**, 266). — Gelbliche Schüppchen (aus Äther oder Chloroform). F: 146°.

Amid $C_9H_7O_2N_2ClS = NC_9H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung des Chlorids (CLAUS, JUNGHANNS, *J. pr.* [2] **48**, 266). — Gelbliche Blättchen. F: 178°.

6-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(8) $C_9H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-chinolin mit rauchender Schwefelsäure auf 280° bis 300° (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 373). — Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. — Wird durch Chlor in siedender wäßriger Lösung nicht angegriffen. Einw. von Brom: CL., SCH. — $KC_9H_5O_3NClS$. Säulen. Sehr schwer löslich in Wasser.

7-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(8) $C_9H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (ca. 30% SO_3-Gehalt) auf 150° (CLAUS, KAYSER, *J. pr.* [2] **48**, 283). — Nadeln. Zersetzt sich gegen 350°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit Zinn und rauchender Salzsäure entsteht 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8). — Ammoniumsalz. Säulen. — $KC_9H_5O_3NClS$. Nadeln. — $AgC_9H_5O_3NClS$. Gelbliche Prismen.

Chlorid $C_9H_5O_2NCl_2S = NC_9H_5Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 7-Chlor-chinolin-sulfonsäure-(8) mit Phosphorpentachlorid auf 110—120° (CLAUS, KAYSER, *J. pr.* [2] **48**, 284). — Blättchen (aus Chloroform). F: 137°.

Amid $C_9H_7O_2N_2ClS = NC_9H_5Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in die Lösung des Chlorids (s. o.) in Chloroform (CLAUS, KAYSER, *J. pr.* [2] **48**, 284). — Nadeln. F: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

3-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) $C_9H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, GÜNTHER, *J. pr.* [2] **55**, 96. — *B.* Bei 1-stündigem Erwärmen von 3-Brom-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (30—40% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad, neben 3-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) (CL., SCHMEISSER, *J. pr.* [2] **40**, 448). — Tafeln (aus verd. Schwefelsäure). Zersetzt sich oberhalb 300° (CL., SCH.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (CL., SCH.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) (CL., G.). Reagiert mit Brom schon in der Kälte (CL., SCH.). — Natriumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (CL., SCH.). — $KC_9H_5O_3NBrS + H_2O$. Nadeln (CL., SCH.). Leicht löslich. — $Cu(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 2H_2O$. Grünes Krystallpulver (CL., SCH.). Schwer löslich. — Silbersalz. Nadeln (CL., SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 4H_2O$. Nadeln (CL., SCH.). Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_5O_3NBrS)_2 + H_2O$. Nadeln (CL., SCH.). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_3NBrS = NC_9H_5Br \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der 3-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (CLAUS, SCHMEISSER, *J. pr.* [2] **40**, 450). — Nadeln. F: 100° (unkorr.). — Wird durch Kochen mit Wasser verseift.

Chlorid $C_9H_5O_2NClBrS = NC_9H_5Br \cdot SO_2Cl$. Nadeln (aus Chloroform), Blättchen (aus Alkohol). F: 130° (unkorr.) (CLAUS, SCHMEISSER, *J. pr.* [2] **40**, 450).

Amid $C_9H_7O_2N_2BrS = NC_9H_5Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung des Chlorids in Chloroform (CLAUS, SCHMEISSER, *J. pr.* [2] **40**, 451). — Nadeln (aus Wasser). F: 213° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform.

5-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) $C_9H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (ca. 30% SO_3-Gehalt) auf 130—140° (CLAUS, WÜRTZ, *J. pr.* [2] **40**, 454; EDINGER, *B.* **41**, 942), neben wenig 5-Brom-chinolin-sulfonsäure-(6) (CL., W.). — Nadeln oder Säulen mit $2H_2O$. Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen (CL., W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol (CL., W.). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) reduziert (CL., W.). Liefert mit Brom in wäßr. Lösung 3.5.8-Tribrom-chinolin und andere Produkte (CL., HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 339; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 489). — $NaC_9H_5O_3NBrS + 2H_2O$. Nadeln (CL., W.). Leicht löslich in Wasser. — $KC_9H_5O_3NBrS + 2H_2O$. Nadeln (CL., W.). Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 5H_2O$. Grüne Krystalle (CL., W.). Leicht löslich in Wasser. — $AgC_9H_5O_3NBrS$. Blättchen (CL., W.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 4H_2O$. Nadeln (CL., W.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 3H_2O$. Nadeln (CL., W.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_3NBrS = NC_9H_5Br \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der 5-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) (CLAUS, WÜRTZ, *J. pr.* [2] **40**, 457). — Gelbe Krystalle. F: 110° (unkorr.). — Wird durch längeres Kochen mit Wasser verseift.

Chlorid $C_9H_5O_2NClBrS = NC_9H_5Br \cdot SO_2Cl$. Prismen (aus Äther), Blättchen (aus Alkohol). F: 125° (unkorr.) (CLAUS, WÜRTZ, *J. pr.* [2] **40**, 457), 124° (EDINGEL, *B.* **41**, 942).

Amid $C_9H_7O_2N_2BrS = NC_9H_5Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 205° (unkorr.) (CLAUS, WÜRTZ, *J. pr.* [2] **40**, 457). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) $C_9H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) aus 6-Brom-chinolin bei der Einw. von warmer Pyroschwefelsäure (LA COSTE, *B.* **15**, 1910). Beim Erhitzen von 6-Brom-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (ca. 30% SO_3-Gehalt) auf 120° bis 125° (CLAUS, ZUSCHLAG, *J. pr.* [2] **40**, 460; vgl. CL., HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 333); erhitzt man 6-Brom-chinolin mit 60% SO_3 enthaltender Schwefelsäure, so erhält man neben 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(5) (CL., REINHARD, *J. pr.* [2] **49**, 530). Durch Erhitzen von Chinolin-sulfonsäure-(8)-äthylester mit Brom in Chloroform im Rohr auf 180° (CL., *J. pr.* [2] **37**, 266; vgl. CL., R., *J. pr.* [2] **49**, 532; CL., *J. pr.* [2] **55**, 226). — Säulen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 350° (CL.; CL., Z.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (CL.). 1 Tl. löst sich bei 22° in 1255 Tln. Wasser, bei Siedetemperatur in 115 Tln. Wasser (LA C.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CL., *J. pr.* [2] **55**, 226). Wird durch Zinn und Salzsäure zu 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8) reduziert (CL., Z.; CL., R.). Gibt bei der Einw. von Brom in wäßr. Lösung 3.6.8-Tribrom-chinolin (CL., Z.; CL., HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 333; CL., *J. pr.* [2] **55**, 226). — $NaC_9H_5O_3NBrS + H_2O$. Nadeln (CL., *J. pr.* [2] **37**, 266). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $KC_9H_5O_3NBrS$. Nadeln (LA C., *B.* **15**, 1913; CL., Z.). 1 Tl. löst sich in 73 Tln. Wasser von 17° und in 14,6 Tln. siedendem Wasser (LA C.). — $Cu(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Prismen (CL., *J. pr.* [2] **37**, 267). Ziemlich schwer löslich. — $AgC_9H_5O_3NBrS$. Nadeln (aus Wasser) (CL., *J. pr.* [2] **37**, 267; LA C.). Schwer löslich in Wasser. — $Mg(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 10H_2O$. Blätter (LA C.). — $Ca(C_9H_5O_3NBrS)_2$ + aq. Nadeln (CL., R.). Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_5O_3NBrS)_2$. Niederschlag (LA C.; CL., R.). Sehr schwer löslich in Wasser. — $Zn(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (LA C.). — $Mn(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 4H_2O$. Grünlichgelbe Nadeln (LA C.).

Äthylester $C_{11}H_{10}O_3NBrS = NC_9H_5Br \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 6-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) und Äthyljodid (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 268; CL., ZUSCHLAG, *J. pr.* [2] **40**, 462). — Nadeln. F: 139° (unkorr.) (CL., Z.), 98° (unkorr.) (CL.).

Chlorid $C_9H_5O_2NClBrS = NC_9H_5Br \cdot SO_2Cl$. F: 88° (unkorr.) (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 267). Gegen Wasser ziemlich beständig.

Amid $C_9H_7O_2N_2BrS = NC_9H_5Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 185° (unkorr.) (CLAUS, *J. pr.* [2] **37**, 267). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform.

7-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8) $C_9H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Sulfurieren von 7-Brom-chinolin (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] **40**, 384). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8). Beim Erhitzen mit Kaliumbromid im Rohr über 300° entsteht 7.8-Dibrom-chinolin.

5. ***Chinolin-sulfonsäure-(x)*** $C_9H_7O_3NS = NC_9H_6 \cdot SO_3H$.

2-Brom-chinolin-sulfonsäure-(x) $C_9H_6O_3NBrS = NC_9H_5Br \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (40% SO_3-Gehalt) auf 120—130°

(CLAUS, POLLITZ, *J. pr.* [2] **41**, 46). — Nadeln. F: 288—290° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert mit Brom in wäßr. Lösung 2.x.x-Tribrom-chinolin (F: 247—248°). — $KC_9H_5O_3NBrS + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 140°. — $AgC_9H_5O_3NBrS + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — Kupfersalz. Hellgrüne Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Blaue Krystalle (aus Alkohol). — $Ba(C_9H_5O_3NBrS)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_{10}H_8O_3NBrS = NC_9H_5Br \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (CLAUS, POLLITZ, *J. pr.* [2] **41**, 47). — Nadeln. F: 190° (unkorr.). Löslich in Äther.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_3NBrS = NC_9H_5Br \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. F: 135° (unkorr.) (CLAUS, POLLITZ, *J. pr.* [2] **41**, 47).

6. ***Isochinolin - sulfonsäure - (5 oder 8)*** $C_9H_7O_3NS$, Formel I oder II. *B.* Bei 5-stündigem Erhitzen von Isochinolin mit rauchender Schwefelsäure (50—60% SO_3-Gehalt) auf 110—115°, neben geringen Mengen einer Isochinolin-sulfonsäure-(x) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **5**, 308; CL., RAPS, *J. pr.* [2] **45**, 243; JEITELES, *M.* **15**, 808; CLAUS, SEELEMANN, *J. pr.* [2] **52**, 1). — Farblose Nadeln oder gelbe Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser) (CL., S.). Monoklin prismatisch (BECKENKAMP, *J. pr.* [2] **52**, 4; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 806). Ziemlich leicht löslich in Wasser (CL., S.). Liefert beim Verschmelzen mit Alkali 5 oder 8-Oxy-isochinolin (CL., R., *J. pr.* [2] **45**, 244; CL., GUTZEIT, *J. pr.* [2] **52**, 9). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Kaliumferrocyanid im Wasserstoff-Strom entsteht 5 oder 8-Cyan-isochinolin (J.). — $NH_4C_9H_6O_3NS + H_2O$. Gelbe Prismen (CL., S.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $NaC_9H_6O_3NS + 3H_2O$. Nadeln (CL., S.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $KC_9H_6O_3NS + H_2O$. Rhombisch (BECKENKAMP). Gelbe Krystalle. Verwittert an der Luft. — $Ca(C_9H_6O_3NS)_2 + 2H_2O$. Prismen und Säulen (CL., S.). Verwittert an der Luft. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_6O_3NS)_2 + 9H_2O$. Nadeln (CL., S.).

I. [Strukturformel: Isochinolin mit HO_3S] II. [Strukturformel: Isochinolin mit HO_3S]

7. ***Isochinolin - sulfonsäure - (x)*** $C_9H_7O_3NS = NC_9H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Neben Isochinolin-sulfonsäure-(5 oder 8) beim Erhitzen von Isochinolin mit rauchender Schwefelsäure (50—60% SO_3-Gehalt) auf 250—260° (CLAUS, SEELEMANN, *J. pr.* [2] **52**, 2; vgl. HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **5**, 308; CL., RAPS, *J. pr.* [2] **45**, 242). — Krystallpulver mit $1H_2O$. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (CL., S.). — Liefert beim Verschmelzen mit Alkali x-Oxy-isochinolin (CL., R., *J. pr.* [2] **45**, 246). — $Ba(C_9H_6O_3NS)_2 + 6H_2O$. Krümlige Masse (CL., S.).

8. ***Derivat einer Isochinolin - sulfonsäure*** $C_9H_7O_3NS = NC_9H_6 \cdot SO_3H$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.***

x.x-Dijod-isochinolin-sulfonsäure-(x) $C_9H_5O_3NI_2S = NC_9H_4I_2 \cdot SO_3H$ s. Bd. XX, S. 385.

2. Sulfonsäuren $C_{10}H_9O_3NS$.

1. ***2-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(5), Chinaldin-sulfonsäure-(5)*** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, REMFRY, *B.* **38**, 2775. — *B.* Neben Chinaldin-sulfonsäure-(8) und wenig Chinaldin-sulfonsäure-(6) beim Erwärmen von Chinaldin mit rauchender Schwefelsäure auf 130° (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1703; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 29819; *Frdl.* **1**, 190). — Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 393; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 759). Schwer löslich in kaltem Wasser (D., v. M.). Liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd 5-Oxy-chinaldin (D., v. M.). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Kaliumcyanid entstehen 2-Methyl-5-cyan-chinolin und Chinaldin (RICHARD, *B.* **23**, 3489).

[Strukturformel: Chinolin mit HO_3S und CH_3]

2. ***2-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(6), Chinaldin-sulfonsäure-(6)*** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von Sulfanilsäure mit Paraldehyd und roher Salzsäure auf dem Wasserbad (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1704). In sehr geringer Menge beim Erwärmen von Chinaldin mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad, neben Chinaldin-sulfonsäure-(5) und Chinaldin-sulfonsäure-(8) (D., v. M., *B.* **17**, 1703). — Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 394; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 760). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (D., v. M.). — Liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd 6-Oxy-chinaldin (D., v. M.).

[Strukturformel: Chinolin mit HO_3S und CH_3]

3. ***2-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(8), Chinaldin-sulfonsäure-(8)*** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Chinaldin mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad, neben Chinaldin-sulfonsäure-(5) und wenig Chinaldin-sulfonsäure-(6) (Doebner, v. Miller, *B.* **17**, 1703). — Prismen (aus Wasser). Triklin (Haushofer, *Z. Kr.* **8**, 394; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 759). Löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser (D., v. M.). — Liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd 8-Oxy-chinaldin (D., v. M.).

4. ***4-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(6), Lepidin-sulfonsäure-(6)*** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von Lepidin mit Schwefelsäure auf 300° (Busch, Koenigs, *B.* **23**, 2680). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol. — Liefert beim Verschmelzen mit Natriumhydroxyd 6-Oxy-lepidin. — $AgC_{10}H_8O_3NS + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

5. ***6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(5)*** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) auf 6-Methyl-chinolin bei 90° (Noelting, Trautmann, *B.* **23**, 3658 Anm.; vgl. Claus, Kaufmann, *J. pr.* [2] **55**, 526). — Liefert bei der Kalischmelze 5-Oxy-6-methyl-chinolin (N., T.).

6. ***6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(7)*** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure (Edinger, Bühler, *B.* **42**, 4315). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird durch Chromschwefelsäure zu Chinolin-carbonsäure-(6)-sulfonsäure-(7) oxydiert. Gibt bei der Kalischmelze 7-Oxy-6-methyl-chinolin. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Kaliumcyanid entsteht 6-Methyl-7-cyan-chinolin.

7. ***6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(8)*** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (O. Fischer, Willmack, *B.* **17**, 441). Durch Erhitzen von 6-Methyl-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (D: 1,89) auf 135—140° (Herzfeld, *B.* **17**, 905, 1552; vgl. Claus, Kaufmann, *J. pr.* [2] **55**, 526). — Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (F., W.; H., *B.* **17**, 905, 1552). — Wird durch Chromschwefelsäure zu Chinolin-carbonsäure-(6)-sulfonsäure-(8) oxydiert (Edinger, Bühler, *B.* **42**, 4318). Liefert beim Verschmelzen mit Natriumhydroxyd 8-Oxy-6-methyl-chinolin (F., W.; H.). — $KC_{10}H_8O_3NS$ (bei 130°). Leicht löslich in Wasser (H., *B.* **17**, 1552). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2$ (bei 130°). Schwer löslich in Wasser (H., *B.* **17**, 1552).

Eine wahrscheinlich mit dem oben beschriebenen Präparat identische Säure wurde von Lellmann, Ziemssen (*B.* **24**, 2119) bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (33% SO_3) auf 6-Methyl-chinolin bei 210—220° erhalten. — Die Säure liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(8?). — $Zn(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 4H_2O$. Krystallwarzen.

8. ***8-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(5)*** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (Herzfeld, *B.* **17**, 904). Beim Erhitzen von 8-Methyl-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (D: 1,89) auf 135—140° (H., *B.* **17**, 905, 1550). — Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (H., *B.* **17**, 1550). Ist triboluminescent (Trautz, *Ph. Ch.* **53**, 59). — Wird durch Chromschwefelsäure zu Chinolin-carbonsäure-(8)-sulfonsäure-(5) oxydiert (Edinger, Bühler, *B.* **42**, 4314). — Gibt bei der Natronschmelze 5-Oxy-8-methyl-chinolin (H., *B.* **17**, 1551). — $KC_{10}H_8O_3NS$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. (H., *B.* **17**, 1551). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2$ (bei 130°). Tafeln. Leicht löslich in Wasser (H., *B.* **17**, 1551).

9. ***8-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(6)*** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (Herzfeld, *B.* **17**, 903). — Prismen (aus Wasser). 1000 Tle. einer bei 18,8° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 2,024 Tle. Sulfonsäure (Lellmann, Ziemssen, *B.* **24**, 2120). — Läßt sich durch Chromschwefelsäure zu Chinolin-carbonsäure-(8)-sulfonsäure-(6) oxydieren (Edinger, Bühler, *B.* **42**, 4318). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(6) (L., Z.). Gibt beim Verschmelzen mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser 6-Oxy-8-methyl-chinolin (H.). — $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 5H_2O$. Nadeln (L., Z.).

10. ***8-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(x)*** $C_{10}H_9O_3NS = NC_9H_5(CH_3)\cdot SO_3H$ (vgl. a. No. 11). *B.* Bei 30-stdg. Erhitzen von 8-Methyl-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (33% SO_3-Gehalt) auf 210—220° (LELLMANN, ZIEMSSEN, *B.* **24**, 2117). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Eine bei 18,8° gesättigte wäßrige Lösung enthält in 1000 Tln. 2,54 Tle. Substanz; unlöslich in Alkohol. — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(x) reduziert. — $Ni(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 7^1/_2H_2O$. Grüne Tafeln.

11. ***Derivat einer 8-Methyl-chinolin-sulfonsäure*** $C_{10}H_9O_3NS = NC_9H_5(CH_3)\cdot SO_3H$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe*** (vgl. a. No. 10).

x.x-Dijod-8-methyl-chinolin-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_7O_3NI_2S = NC_9H_3I_2(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von Jod und rauchender Schwefelsäure (ca. 30% SO_3-Gehalt) auf 8-Methyl-chinolin auf dem Wasserbad (EDINGER, SCHUMACHER, *B.* **33**, 2891). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 270°. Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_6O_3NI_2S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser.

12. ***Verbindung*** $C_{10}H_9O_3NS$. Über eine Verbindung dieser Zusammensetzung, in der vielleicht eine Methylchinolinsulfonsäure vorliegt, s. S. 57.

3. Sulfonsäuren $C_{11}H_{11}O_3NS$.

1. ***4-Äthyl-chinolin-sulfonsäure-(x)*** $C_{11}H_{11}O_3NS = NC_9H_5(C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Äthyl-chinolin mit rauchender Schwefelsäure auf 260° (REHER, *B.* **19**, 3001). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 315°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. ***2.4-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(x)*** $C_{11}H_{11}O_3NS = NC_9H_4(CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-chinolin mit rauchender Schwefelsäure auf 100—130° (BEYER, *J. pr.* [2] **33**, 408). — Tafeln oder Nadeln. Schmilzt nicht unterhalb 300°. — Liefert beim Verschmelzen mit Natriumhydroxyd x-Oxy-2.4-dimethyl-chinolin.

3. ***5.8-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(6)*** $C_{11}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 36-stdg. Erwärmen von 5.8-Dimethyl-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad (NOELTING, FRÜHLING, *B.* **21**, 3157). Durch Erhitzen von 5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (N., F.). — $KC_{11}H_{10}O_3NS$. Nadeln oder Blättchen. — $Ba(C_{11}H_{10}O_3NS)_2 + 1$ bezw. $2H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich.

4. ***5.8-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(7)*** $C_{11}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (NOELTING, FRÜHLING, *B.* **21**, 3156). — Prismen (aus verd. Essigsäure). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser und verd. Essigsäure. — $KC_{11}H_{10}O_3NS + H_2O$. Sehr leicht löslich. — $Ba(C_{11}H_{10}O_3NS)_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

5. ***6.8-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(5 oder 7)*** $C_{11}H_{11}O_3NS$, Formel I oder II. *B.* Durch Erhitzen von 6.8-Dimethyl-chinolin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—170° (BEREND, *B.* **17**, 2716). — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 165—166°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

4. 2.6.8-Trimethyl-chinolin-sulfonsäure-(5 oder 7) $C_{12}H_{13}O_3NS$, Formel III oder IV.

B. Beim Erwärmen von 2.6.8-Trimethyl-chinolin mit Pyroschwefelsäure auf 120—130° (PANAJOTOW, *B.* **20**, 36). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt nicht unterhalb 260°. Unlöslich in kaltem Wasser und in kalter Salzsäure. — $Ba(C_{12}H_{12}O_3NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

5. **3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin-sulfonsäure-(x)** $C_{13}H_{15}O_3NS = NC_9H_3(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad (HARZ, *B.* **18**, 3389). — Krystalle. Schmilzt nicht unterhalb 290°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. — $Ba(C_{13}H_{14}O_3NS)_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_{13}H_{14}O_3NS)_2 + 2C_{13}H_{15}O_3NS + 6H_2O$. Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

6. **3.6.8-Trimethyl-2-äthyl-chinolin-sulfonsäure-(5 oder 7)** $C_{14}H_{17}O_3NS$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 3.6.8-Trimethyl-2-äthyl-chinolin mit Pyroschwefelsäure auf dem Wasserbad (v. MILLER, *B.* **23**, 2272). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in heißer Salzsäure.

I. HO_3S, CH_3, CH_3, N, C_2H_5, CH_3 II. CH_3, CH_3, HO_3S, N, C_2H_5, CH_3

6. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3NS$.

1. Sulfonsäuren $C_{12}H_9O_3NS$.

1. *6.7-Benzo-indol-sulfonsäure-(2)* („α-Naphthindol-sulfonsäure") $C_{12}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Glyoxal-Natriumdisulfit und α-Naphthylamin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (HINSBERG, *B.* **21**, 116). — Das Natriumsalz liefert beim Destillieren mit Zinkstaub α-Naphthindol (Bd. XX, S. 432) (PSCHORR, KUHTZ, *B.* **38**, 218). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Salzsäure entsteht α-Naphthoxindol (Bd. XXI, S. 331) (H.). — Die Salze schmecken süß (H.). — $NaC_{12}H_8O_3NS$. Krystalle (aus Wasser) (H.). — $AgC_{12}H_8O_3NS$. Blättchen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (H.).

CH, NH, $C\cdot SO_3H$

2. *4.5-Benzo-indol-sulfonsäure-(2)* („β-Naphthindol-sulfonsäure") $C_{12}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 12-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen von β-Naphthylamin und Glyoxal-Natriumdisulfit in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (HINSBERG, *B.* **21**, 113; H., SIMCOFF, *B.* **31**, 250). — Beim Erhitzen der Salze mit oder ohne Zinkstaub entsteht β-Naphthindol (Bd. XX, S. 433) (H., S.). Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure auf 80—90° β-Naphthoxindol (Bd. XXI, S. 332) (H.). — Natriumsalz. Fast unlöslich in heißem Wasser (H.). — $KC_{12}H_8O_3NS$. Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (H.).

CH, NH, $C\cdot SO_3H$

1-Methyl-4.5-benzo-indol-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_3NS = C_{10}H_6{<}{}^{CH}_{N(CH_3)}{>}C\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 2-tägigem Kochen von Methyl-β-naphthylamin mit Glyoxal-Natriumdisulfit in verd. Alkohol (PSCHORR, KARO, *B.* **39**, 3142). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure N-Methyl-β-naphthindol. — $NaC_{13}H_{10}O_3NS$. Blättchen (aus Wasser). F: 169° (korr.).

1-Äthyl-4.5-benzo-indol-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_3NS = C_{10}H_6{<}{}^{CH}_{N(C_2H_5)}{>}C\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei mehrtägigem Erwärmen äquimolekularer Mengen von Äthyl-β-naphthylamin und Glyoxal-Natriumdisulfit in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (HINSBERG, *B.* **25**, 2546). — Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure N-Äthyl-β-naphthindol (H.; H., ROSENZWEIG, *B.* **27**, 3255). — $NaC_{14}H_{12}O_3NS$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (H.). — $AgC_{14}H_{12}O_3NS$. Braune Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 120° (H., R.).

3. *Carbazol-sulfonsäure-(3)* $C_{12}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel.

SO_3H, NH

x.x.x.x-Tetranitro-carbazol-sulfonsäure-(3?) $C_{12}H_5O_{11}N_5S = HNC_{12}H_3(NO_2)_4\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf das Kaliumsalz der Carbazol-disulfonsäure-(3.6?) auf dem Wasserbad (SCHULTZ, HAUENSTEIN, *J. pr.* [2] **76**, 344). — $KC_{12}H_4O_{11}N_5S$ (bei 150°). Hellgelbe Nadeln.

[1]) Zur Konstitution vgl. S. 389 Anm.

4. ***Derivat einer Carbazol-sulfonsäure*** $C_{12}H_9O_3NS = C_6H_4{<}_{NH}^{}{>}C_6H_3\cdot SO_3H$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.***

3.6-Dinitro-carbazol-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_7O_7N_3S = HNC_{12}H_5(NO_2)_2\cdot SO_3H$. *B.* Neben anderen Produkten bei kurzem Erwärmen von 3.6-Dinitro-carbazol mit konz. Schwefelsäure auf 95—100° (WIRTH, SCHOTT, D. R. P. 128854; *C.* **1902** I, 608; *Frdl.* **6**, 160). — Ammoniumsalz. 2,16 Tle. lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 100 Tln. Wasser. — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind schwer löslich.

2. 9.10-Dihydro-acridin-sulfonsäure-(9) $C_{13}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LEHMSTEDT, WIRTH, *B.* **61** [1928], 2044. — *B.* Das Natriumsalz bildet sich beim Behandeln einer Lösung von Acridin-hydrochlorid mit Natriumsulfit; das Acridinsalz erhält man beim Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes sowie beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Acridin-hydrochlorid (GRAEBE, *B.* **16**, 2830). — $NaC_{13}H_{10}O_3NS$. Säulen (aus Natriumdisulfit-Lösung) (G.). Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung erhält man Acridin und das nachfolgende Salz. — Acridinsalz $C_{13}H_9N + C_{13}H_{11}O_3NS$. Gelblichrote Nadeln (G.). Unlöslich. Ist bei 100° beständig. Wird bei längerem Kochen mit Wasser teilweise gespalten.

$C_6H_4{<}^{CH(SO_3H)}_{NH}{>}C_6H_4$

7. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-17}O_3NS$.

1. Sulfonsäuren $C_{13}H_9O_3NS$.

1. ***7.8-Benzo-chinolin-sulfonsäure-(5?)*** $C_{13}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 7.8-Benzo-chinolin oder seinem Sulfat in kalte rauchende Schwefelsäure (ca. 10% SO_3-Gehalt) (CLAUS, IMHOFF, *J. pr.* [2] **57**, 79). — Nadeln (aus Salzsäure). Schmilzt nicht unterhalb 300°. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Verschmelzen mit Alkali 5(?)-Oxy-7.8-benzo-chinolin. — Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich. — $AgC_{13}H_8O_3NS$. Nadeln. Löslich in siedendem Wasser. — Bariumsalz. Pulver. Fast unlöslich in Wasser.

(?)HO₃S ... N

Methylester $C_{14}H_{11}O_3NS = NC_{13}H_8\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln des Silbersalzes der 7.8-Benzo-chinolin-sulfonsäure-(5?) mit Methyljodid (CLAUS, IMHOFF, *J. pr.* [2] **57**, 81). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°.

Chlorid $C_{13}H_8O_2NClS = NC_{13}H_8\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des trocknen Natriumsalzes (s. o.) mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 130—140° (CLAUS, IMHOFF, *J. pr.* [2] **57**, 81). — Gelbe Krystalle. Schmilzt gegen 116°.

Amid $C_{13}H_{10}O_2N_2S = NC_{13}H_8\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung des Chlorids in Chloroform (CLAUS, IMHOFF, *J. pr.* [2] **57**, 82). — Krystalle. F: ca. 225°.

2. ***[Benzo-1'.2':7.8-chinolin]-sulfonsäure-(6')***[1] („$\alpha^1.\alpha^3$-Naphthochinolinsulfonsäure") $C_{13}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (RUDOLPH, D. R. P. 110175; *C.* **1900** II, 461; *Frdl.* **5**, 173). — Nadeln. Sehr schwer löslich. — Gibt mit rauchender Schwefelsäure bei 150—160° [Benzo-1'.2':7.8-chinolin]-disulfonsäure-(6'.x) (S. 404).

HO₃S· ... N

3. ***[Benzo-1'.2':5.6-chinolin]-sulfonsäure-(6')***[1] („β-Naphthochinolin-sulfonsäure") $C_{13}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (IMMERHEISER, *B.* **22**, 404). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung 3-[6-Sulfo-2-carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2), in stark alkal. Lösung entsteht daneben 3'-Oxo-[indeno-2'.1':2.3-pyridin]-sulfonsäure-(7') (S. 413).

·SO₃H ... N

Mit dieser Verbindung ist vielleicht die Naphthochinolinsulfonsäure identisch, die GENTIL (*B.* **18**, 201) aus technischer β-Naphthylamin-sulfonsäure durch Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure erhalten hat. — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung fluoresciert stark. — Gibt in der Kalischmelze ein gelbes, sublimierbares, bis 250° nicht schmelzendes Oxy-naphthochinolin. — $AgC_{13}H_8O_3NS + 3{,}5H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_{13}H_8O_3NS)_2 + 5(?)H_2O$. Krystalle.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. **[2.4-Dimethyl-5.6-benzo-chinolin]-sulfonsäure-(x)** („Dimethyl-β-naphthochinolin-sulfonsäure") $C_{15}H_{13}O_3NS = NC_{13}H_8(CH_3)_2 \cdot SO_3H$.

a) Präparat von Reed. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dimethyl-5.6-benzo-chinolin (von Reed) (Bd. XX, S. 476) mit rauchender Schwefelsäure (Reed, *J. pr.* [2] **35**, 306). — Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Verhalten des Natriumsalzes beim Erhitzen mit Kaliumcyanid: R., *J. pr.* [2] **35**, 311 Anm. 1.

b) Präparat von Combes. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-5.6-benzo-chinolin (von Combes) (Bd. XX, S. 476) durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei 100° (Combes, *C. r.* **106**, 1537). — Gelbe Krystalle.

8. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3NS$.

Sulfonsäuren $C_{15}H_{11}O_3NS$.

1. ***2-[3-Sulfo-phenyl]-chinolin*** $C_{15}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-[4-Sulfo-phenyl]-chinolin beim Erhitzen von 2-Phenyl-chinolin mit konz. Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure (Murmann, *M.* **13**, 59, 64). — Gelbliche Körner. Schmilzt oberhalb 300°. — Liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 240—260° 2-[3-Oxy-phenyl]-chinolin. — $KC_{15}H_{10}O_3NS + H_2O$. Tafeln aus (Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $AgC_{15}H_{10}O_3NS + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_{15}H_{10}O_3NS)_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Wird erst bei 200° wasserfrei. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

2. ***2-[4-Sulfo-phenyl]-chinolin*** $C_{15}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-[3-Sulfo-phenyl]-chinolin beim Erhitzen von 2-Phenyl-chinolin mit konz. Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure (Murmann, *M.* **13**, 59, 60). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 240—250° 2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin. — $NH_4C_{15}H_{10}O_3NS$. Blättchen. — $Ba(C_{15}H_{10}O_3NS)_2$ (bei 220°). Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3. ***6-[4-Sulfo-phenyl]-chinolin*** $C_{15}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Phenyl-chinolin mit kalter rauchender Schwefelsäure neben [6-Phenyl-chinolin]-sulfonsäure-(x) (La Coste, Sorger, *A.* **230**, 30). — Nadeln mit 2 H_2O. Färbt sich bei 300° braun, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 4-Sulfo-benzoesäure und andere Produkte. — $NH_4C_{15}H_{10}O_3NS$. Blättchen. Schmilzt oberhalb 310°. Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $NaC_{15}H_{10}O_3NS + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

4. ***[6-Phenyl-chinolin]-sulfonsäure-(x)*** $C_{15}H_{11}O_3NS = NC_{15}H_{10} \cdot SO_3H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen mit 1 H_2O. Schmilzt nicht unterhalb 300° (La Coste, Sorger, *A.* **230**, 37, 38). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol. — $NH_4C_{15}H_{10}O_3NS$. Schuppen.

9. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-21}O_3NS$.

1. Sulfonsäuren $C_{16}H_{11}O_3NS$.

1. ***2.3-Benzo-carbazol-sulfonsäure-(1)*** $C_{16}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) oder Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit-Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts (vgl. Friedlaender, *B.* **54** [1921], 621; Fuchs, Niszel, *B.* **60** [1927], 209) mit heißer Natronlauge (Bucherer, Sonnenburg, *J. pr.* [2] **81**, 6, 27, 28). — $NaC_{16}H_{10}O_3NS$. Krystalle (aus verd. Natronlauge) (B., S.). Schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit heißer konzentrierter Salzsäure 2.3-Benzo-carbazol (B., S.).

2. ***[Benzo-1'.2':1.2-carbazol]-sulfonsäure-(3')***[1]) $C_{16}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts (vgl. FRIEDLAENDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit starker Salzsäure im Wasserbad (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 5, 25). — $NaC_{16}H_{10}O_3NS$. Blättchen (aus verd. Natronlauge) (B., S.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Natronlauge (B., S.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Salpetersäure blaugrün (B., S.).

3. ***[Benzo-1'.2':1.2-carbazol]-sulfonsäure-(4')***[1]) $C_{16}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts (vgl. FRIEDLAENDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit konz. Salzsäure (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 27). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol; ziemlich schwer löslich in Natronlauge (B., S.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure auf Zusatz von wenig verd. Salpetersäure eine blaugrüne Lösung (B., S.).

4. ***[Benzo-1'.2':3.4-carbazol]-sulfonsäure-(5') (?)***[1]) $C_{16}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer Natronlauge (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 30). — $NaC_{16}H_{10}O_3NS$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb; auf Zusatz eines Tropfens verd. Salpetersäure wird sie grün.

5. ***[3.4-Benzo-carbazol]-sulfonsäure-(x)*** $C_{16}H_{11}O_3NS = NC_{16}H_{10}\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) oder β-Naphthol mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit in alkal. Lösung, neben anderen Produkten (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **77**, 408, 411). — Nadeln. — Natriumsalz. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser mit blauer Fluorescenz.

2. **4-Styryl-chinolin-sulfonsäure-(6), ω-Benzal-lepidin-sulfonsäure-(6)** $C_{17}H_{13}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Lepidin-sulfonsäure-(6) mit Benzaldehyd, Zinkchlorid und wenig Wasser in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 170° (BUSCH, KOENIGS, *B.* **23**, 2682). — Schwefelgelbe Krystalle mit $2H_2O$ (aus 50%iger Essigsäure). Wird bei 180° wasserfrei. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung Chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(6).

10. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-23}O_3NS$.

1. **[7-Methyl-1.2-benzo-acridin]-sulfonsäure-(x)** $C_{18}H_{13}O_3NS = NC_{17}H_9(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure (4% SO_3-Gehalt) auf 7-Methyl-1.2-benzo-acridin bei gewöhnlicher Temperatur (ULLMANN, NAEF, *B.* **33**, 911). — Mattgelbes Pulver. Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol; die Lösungen in wäßrigen Alkalien sind farblos.

2. **9-Phenyl-9.10-dihydro-acridin-sulfonsäure-(9)** $C_{19}H_{15}O_3NS = C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(SO_3H)}{NH}}{>}C_6H_4$.

10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin-sulfonsäure-(9) $C_{20}H_{17}O_3NS = C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(SO_3H)}{N(CH_3)}}{>}C_6H_4$. *B.* Die Alkalisalze entstehen bei der Einw. von überschüssiger Alkalisulfit-Lösung auf 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumsalze (Bd. XX, S. 515) (HANTZSCH, *B.* **42**, 79). — Die Alkalisalze werden durch Wasser und Alkohol in Alkalisulfit und grünes 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumsulfit gespalten. — $NaC_{20}H_{16}O_3NS + 7H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 105°. — $KC_{20}H_{16}O_3NS + 2H_2O$. Gibt über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur $1H_2O$ ab, das zweite bei ca. 130°; zersetzt sich bei ca. 160°.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

B. Disulfonsäuren.

1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-5}O_6NS_2$.

Pyridin-disulfonsäure-(3.5) $C_5H_5O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SELL, *Soc.* **93**, 1997. — *B.* Beim Erhitzen von Piperidin mit konz. Schwefelsäure auf 300° (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 735; K., GEIGY, *B.* **17**, 592). — Nadeln (aus Essigsäure). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol und Äther (K., G., *B.* **17**, 593). — Einw. von Brom: K., *G.*, *B.* **17**, 593. Liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd 3.5-Dioxy-pyridin (K., G., *B.* **17**, 1836). Beim Erhitzen des Bariumsalzes mit Phosphorpentachlorid auf 200° erhält man 3.5-Dichlor-pyridin und 2.3.5-Trichlor-pyridin (K., G., *B.* **17**, 594, 1832). — $Na_2C_5H_3O_6NS_2 + 4H_2O$. Krystalle (K., G., *B.* **17**, 593). — $K_2C_5H_3O_6NS_2 + 2^1/_2$ bis $3H_2O$. Säulen (K., G., *B.* **17**, 1835). Wird erst bei 200° vollständig wasserfrei. — $BaC_5H_3O_6NS_2 + aq$. Nadeln (H., K.). Enthält oberhalb 110° noch $^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $PbC_5H_3O_6NS_2 + 4^1/_2H_2O$. Wird erst bei 200° vollständig wasserfrei (K., G., *B.* **17**, 593).

HO₃S·(Pyridinring, N)·SO₃H

2. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6NS_2$.

Chinolin-disulfonsäuren-(x.x) $C_9H_7O_6NS_2 = NC_9H_5(SO_3H)_2$.

a) „α-Chinolindisulfonsäure". *B.* Neben „β-Chinolindisulfonsäure" beim Erhitzen eines Gemisches von Chinolin-sulfonsäure-(5) mit Chinolin-sulfonsäure-(8) oder beim Erhitzen von reiner Chinolin-sulfonsäure-(8) mit rauchender Schwefelsäure auf 250° (LA COSTE, VALEUR, *B.* **19**, 996; **20**, 98; LA C., D. R. P. 29920; *Frdl.* **1**, 185). — Hellgelbe Nadeln mit $3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (LA C., V., *B.* **19**, 996). — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumhydroxyd auf 160° erhält man α-Oxychinolinsulfonsäure (S. 409), bei weiterem Erhitzen mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd auf 260° ein bei 130° bis 136° schmelzendes x.x-Dioxy-chinolin (LA C., V., *B.* **19**, 997; **20**, 100, 1820; LA C.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kaliumcyanid entsteht x.x-Dicyan-chinolin (LA C., V., *B.* **20**, 99). — $K_2C_9H_5O_6NS_2 + 3^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (LA C., V., *B.* **20**, 99). — $BaC_9H_5O_6NS_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser; 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 15° in 24,5 Tln. Wasser (LA C., V., *B.* **20**, 98).

b) „β-Chinolindisulfonsäure". *B.* s. o. bei α-Chinolindisulfonsäure. — Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ (aus verd. Alkohol) (LA COSTE, VALEUR, *B.* **19**, 998; **20**, 3199). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (LA C., V., *B.* **20**, 3199). — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd auf 160° erhält man β-Oxychinolinsulfonsäure (S. 409), bei weiterem Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 250—255° oder mit Natriumhydroxyd auf 280° ein bei 68° schmelzendes x.x-Dioxy-chinolin (LA C., V., *B.* **19**, 998; **20**, 3000). — $K_2C_9H_5O_6NS_2 + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (LA C., V., *B.* **20**, 3199). — $BaC_9H_5O_6NS_2 + 2H_2O$. Amorphes Pulver (LA C., V., *B.* **19**, 998). Fast unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser (LA C., V., *B.* **20**, 3199).

c) Chinolin-disulfonsäure-(x.x). *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin mit konz. Schwefelsäure auf 220—330° (HOFFMANN, KOENIGS, *B.* **16**, 736). — $BaC_9H_5O_6NS_2$. Leicht löslich.

3. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_6NS_2$.

Disulfonsäuren $C_{12}H_9O_6NS_2$.

1. *[Benzo-1'.2':6.7-indol]-disulfonsäure-(2.3')* [1]) („α-Naphthindoldisulfonsäure") $C_{12}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Glyoxal-Natriumdisulfit in Wasser (PSCHORR, KUHTZ, *B.* **38**, 219). — Beim Erhitzen

(Formel: Naphthalinring mit ·SO₃H; CH, C·SO₃H, NH) [2])

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.
[2]) Zur Konstitution vgl. S. 389 Anm.

des Natriumsalzes mit Zinkstaub entsteht α-Naphthindol. — $Na_2C_{12}H_7O_6NS_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

2. ***Carbazol-disulfonsäure-(3.6?)*** $C_{12}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Carbazol mit Schwefelsäure (D: 1,84), neben anderen Produkten (BECHHOLD, *B.* **23**, 2144; SCHULTZ, HAUENSTEIN, *J. pr.* [2] **76**, 338). — Nadeln; verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen (B.). Durchscheinende Masse; schmilzt bei ca. 56° (SCH., H.). Färbt sich oberflächlich blau (SCH., H.). Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Chloroform (SCH., H.). — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Salzsäure im Rohr auf 200° entsteht Carbazol (B.). Verhalten beim Verschmelzen mit Alkali: SCH., H. Bei der Einw. von konz. Salpetersäure entsteht x.x.x.x-Tetranitro-carbazol-sulfonsäure-(3?) (S. 399) (SCH., H.). Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad erhält man das Kaliumsalz der x-Nitro-carbazol-disulfonsäure-(3.6?) (SCH., H.). Erhitzt man das Kaliumsalz mit Kaliumcyanid oder Kaliumferrocyanid, so entsteht Carbazol (SCH., H.). Beim Verschmelzen mit Oxalsäure entsteht ein blauer, in Wasser löslicher Farbstoff (SCH., H.). Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethan-Farbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 215181; *C.* **1909** II, 1781; *Frdl.* **9**, 199. — $Na_2C_{12}H_7O_6NS_2$. Pulver (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (SCH., H.). — $K_2C_{12}H_7O_6NS_2$. Krystalle (B.; SCH., H.). Sehr leicht löslich in Wasser (SCH., H.). — $BaC_{12}H_7O_6NS_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol; verliert im Exsiccator 2 Mol Wasser, das dritte entweicht bei 180—190° (SCH., H.).

HO₃S· ·SO₃H NH (?)

Dichlorid $C_{12}H_7O_4NCl_2S_2 = NC_{12}H_7(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Carbazol-disulfonsäure-(3.6?) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (SCHULTZ, HAUENSTEIN, *J. pr.* [2] **76**, 341). — Kaum löslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, etwas schwerer in Chloroform. — Wird durch heißes Wasser in Carbazol-disulfonsäure-(3.6?) übergeführt.

Diamid $C_{12}H_{11}O_4N_3S_2 = NC_{12}H_7(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorids (s. o.) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 120—140° (SCHULTZ, HAUENSTEIN, *J. pr.* [2] **76**, 342). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 220—225° (Zers.).

x-Nitro-carbazol-disulfonsäure-(3.6?) $C_{12}H_8O_8N_2S_2 = NC_{12}H_6(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Carbazol-disulfonsäure-(3.6?) mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad (SCHULTZ, HAUENSTEIN, *J. pr.* [2] **76**, 344). — Wird durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung zu x-Amino-carbazol-disulfonsäure-(3.6?) reduziert. — $K_2C_{12}H_6O_8N_2S_2 + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser mit hellgelber Farbe, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-17}O_6NS_2$.

1. **[Benzo-1'.2':7.8-chinolin]-disulfonsäure-(6'.x)** [1]) $C_{13}H_9O_6NS_2 = NC_{13}H_7(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [Benzo-1'.2':7.8-chinolin]-sulfonsäure-(6') (S. 400) mit rauchender Schwefelsäure auf 150—160° (RUDOLPH, D. R. P. 110175; *C.* **1900** II, 461; *Frdl.* **5**, 173). — Leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd und Wasser auf 200—220° 6'.x-Dioxy-[benzo-1'.2':7.8-chinolin]. — Saures Natriumsalz. Nadeln.

2. **[2.4-Dimethyl-5.6-benzo-chinolin]-disulfonsäure-(x.x)** $C_{15}H_{13}O_6NS_2 = NC_{13}H_5(CH_3)_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-5.6-benzo-chinolin (von REED) (Bd. XX, S. 476) mit rauchender Schwefelsäure auf 150—160° (REED, *J. pr.* [2] **35**, 307). — Nadeln mit $4^1/_2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd x-Oxy-[2.4-dimethyl-5.6-benzo-chinolin]-sulfonsäure-(x). — $Cu(C_{15}H_{12}O_6NS_2)_2 + 5H_2O$. Bläuliche Nadeln. Verliert bei 130° $1H_2O$. — $BaC_{15}H_{11}O_6NS_2 + 7H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

5. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-21}O_6NS_2$.

[Benzo-1'.2':3.4-carbazol]-disulfonsäure-(1.5') [1] $C_{16}H_{11}O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer Natronlauge (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 30). — $Na_2C_{16}H_9O_6NS_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Löslich in Natronlauge. — Wird beim Erwärmen mit konz. Salzsäure nicht verändert. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz eines Tropfens verd. Salpetersäure gelbgrün.

6. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-25}O_6NS_2$.

[9-Phenyl-acridin]-disulfonsäure-(x.x) $C_{19}H_{13}O_6NS_2 = NC_{19}H_{11}(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 9-Phenyl-acridin mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure auf 140—160° (BERNTHSEN, *A.* **224**, 32). — Sehr leicht löslich in Wasser mit braungelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Verhalten bei der Kalischmelze: B. — $Na_2C_{19}H_{11}O_6NS_2$ (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. Die sehr verdünnte wäßrige Lösung fluoresciert blau.

7. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-29}O_6NS_2$.

Disulfonsäuren $C_{21}H_{13}O_6NS_2$.

1. ***3.4; 5.6-Dibenzo-acridin-disulfonsäure-(2.7)*** $C_{21}H_{13}O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus naphthionsaurem Natrium durch Erhitzen mit Formaldehyd in wäßr. Lösung unter 10 Atm. Druck und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Chromschwefelsäure (MÖHLAU, HAASE, *B.* **35**, 4175). — Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Stark hygroskopisch. Die gelbe wäßrige Lösung fluoresciert ebenso wie die farblose wäßrige Lösung der Salze hellblauviolett und färbt die tierische Faser citronengelb. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grünblau. — $Na_2C_{21}H_{11}O_6NS_2$. Nadeln (aus Wasser).

2. ***[Dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':7.8-acridin]-disulfonsäure-(4'.5'')*** [1] $C_{21}H_{13}O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch tropfenweise Zugabe von Formaldehyd-Lösung zu einer siedenden Lösung von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) in Wasser (MÖHLAU, HAASE, *B.* **35**, 4174). — Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. Die alkal. Lösungen fluorescieren hellblauviolett. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt grünblaue Fluorescenz. Färbt tierische Fasern hell citronengelb. — $Ag_2C_{21}H_{11}O_6NS_2$. Gelbliche Krystalle.

C. Trisulfonsäuren.

Carbazol-trisulfonsäure-(1.3.6?) $C_{12}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von Carbazol mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 70—75° (SCHULTZ, HAUENSTEIN, *J. pr.* [2] **76**, 347). — Verwendung zur Herstellung von Triphenylmethan-Farbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 215181; *C.* **1909** II, 1781; *Frdl.* **9**, 199. — $K_3C_{12}H_6O_9NS_3$. Nadeln mit 3 H_2O (aus verd. Alkohol). Wird erst bei 190—195° völlig wasserfrei; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (SCH., H.).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

D. Oxy-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$.

8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 7-Brom-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Zinn und heißer Salzsäure (CLAUS, GIWARTOVSKY, *J. pr.* [2] **54**, 384). — Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 320°.

b) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

1-Methyl-5-äthoxy-indol-sulfonsäure-(2) $C_{11}H_{13}O_4NS$, s. nebenstehende Formel.[1] *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Methyl-p-phenetidin (Bd. XIII, S. 442) und Glyoxal-Natriumdisulfit (Bd. I, S. 761) in alkoh. Lösung (HINSBERG, *B.* **41**, 1371). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, mäßig in heißem Wasser. Liefert beim Kochen mit Salzsäure 1-Methyl-5-äthoxy-oxindol (Bd. XXI, S. 581) und schweflige Säure.

c) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen C_9H_7ON.

1. *Sulfonsäure des 2-Oxy-chinolins* C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 77).

2-Methoxy-chinolin-sulfonsäure-(x), Carbostyrilmethyläther-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_9O_4NS = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Sulfat des Carbostyrilmethyläthers durch Einw. von rauchender Schwefelsäure (FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2395). — Nadeln (aus Wasser). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200° 2.x.x-Trichlor-chinolin vom Schmelzpunkt 140° (Bd. XX, S. 362).

2. *Sulfonsäure des 5-Oxy-chinolins* C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 84).

5-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(8) $C_9H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Oxy-chinolin durch Einw. von rauchender Schwefelsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **53**, 339; RIEMERSCHMIED, *B.* **16**, 724). — Gelbe Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: ca. 270° (R.), ca. 300° (CL.). Leicht löslich in siedendem Wasser, sonst schwer löslich (R.; CL.). — Das Kaliumsalz liefert bei der Einw. von Kaliumjodid, Chlorkalk und Salzsäure 6-Jod-5-oxy-chinolin-sulfonsäure-(8) (CL., KAUFMANN, *J. pr.* [2] **55**, 533; Höchster Farbw., D. R. P. 89600; *Frdl.* **4**, 1146). — Liefert mit Ferrichlorid eine schwarzgrüne Färbung (R.). — $NaC_9H_6O_4NS + H_2O$. Rote Prismen. Leicht löslich in Wasser (CL.).

6-Jod-5-oxy-chinolin-sulfonsäure-(8), Lorenit $C_9H_6O_4NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(8) durch Einw. von Kaliumjodid, Chlorkalk und Salzsäure (CLAUS, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **55**, 534; Höchster Farbw., D. R. P. 89600; *Frdl.* **4**, 1146). — Gelbe Nadeln oder Blättchen. Zersetzt sich zwischen 210° und 230°. — $NaC_9H_5O_4NIS + 5(?)H_2O$. Rote Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Na_2C_9H_4O_4NIS + 4H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser. — $KC_9H_5O_4NIS + 2H_2O$. Orangefarbene Krystalle. — $K_2C_9H_4O_4NIS + aq(?)$. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ca(C_9H_5O_4NIS)_2 + aq$. Orangerote Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $CaC_9H_4O_4NIS + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Sr(C_9H_5O_4NIS)_2$ (bei 140°). Rotes Krystallpulver. — $Ba(C_9H_5O_4NIS)_2$. Rote Krystalle. — $BaC_9H_4O_4NIS$. Gelblicher Niederschlag.

[1]) Zur Konstitution vgl. S. 389 Anm.

3. ***Sulfonsäure des 6-Oxy-chinolins*** C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 85).

6-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-chinolin durch Einw. von rauchender Schwefelsäure (CLAUS, POSSELT, *J. pr.* [2] **41**, 159; CL., KAUFMANN, *J. pr.* [2] **55**, 511). — Gelbe Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich bei 270°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5) (CL., K.). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) oder Salpeterschwefelsäure in der Kälte erhält man 5-Nitro-6-oxy-chinolin (CL., K.). Bei der Einw. von Brom in der Kälte entsteht 5-Brom-6-oxy-chinolin (CL., K.). — $NaC_9H_6O_4NS + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (CL., P.). — $Na_2C_9H_5O_4NS + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (CL., K.). — $KC_9H_6O_4NS + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (CL., P.). — $K_2C_9H_5O_4NS + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (CL., K.). — $AgC_9H_6O_4NS$. Nadeln (CL., K.). — $Ca(C_9H_6O_4NS)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol) (CL., K.). — $Ba(C_9H_6O_4NS)_2 + 2H_2O$. Prismen (CL., K.). — $Pb(C_9H_6O_4NS)_2 + {}^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln (CL., K.). — $Co(C_9H_6O_4NS)_2 + {}^1/_2H_2O$. Rosa Nadeln (CL., K.).

HO₃S / HO / N (Strukturformel)

Amid $C_9H_8O_3N_2S = NC_9H_5(OH)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Phosphorpentachlorid auf 130° und Behandeln des erhaltenen Chlorids mit Ammoniak in Chloroform (CLAUS, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **55**, 517). — Nadeln (aus Äther). F: 69—70°.

4. ***Sulfonsäuren des 8-Oxy-chinolins*** C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 91).

8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin durch Einw. von rauchender Schwefelsäure in der Kälte (CLAUS, POSSELT, *J. pr.* [2] **41**, 33) oder im Rohr bei 180° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **10**, 798; L., Priv.-Mitt.). Aus dem Natriumsalz der 7-Jod-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) durch Kochen mit Wasser (CL., BAUMANN, *J. pr.* [2] **55**, 470). — Krystalle mit 2 H_2O (aus konz. Salzsäure). F: 275° (Zers.) (L., F.); beginnt bei ca. 280° unter Zersetzung zu schmelzen (CL., B.). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (CL., B.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5) und eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_2S_2$ (s. u.) (CL., HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 344; CL., GIWARTOVSKY, *J. pr.* [2] **54**, 385). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure 5.7-Dinitro-8-oxy-chinolin (CL., B.). Bei der Einw. von Chlor in heißer Salzsäure erhält man 7-Chlor-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) und 5.7-Dichlor-8-oxy-chinolin (CL., G., *J. pr.* [2] **54**, 386). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht je nach den Bedingungen 7-Chlor-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) oder 5-Chlor-8-oxy-chinolin (CL., G., *J. pr.* [2] **54**, 387, 389). Liefert bei der Einw. von Brom 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin und 7-Brom-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (CL., P.; CL., G., *J. pr.* [2] **54**, 377). Bei der Einw. von Phosphorpentabromid erhält man 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin und 3.5.7-Tribrom-8-oxy-chinolin (CL., P.; CL., H., *J. pr.* [2] **42**, 342; CL., G., *J. pr.* [2] **54**, 381). Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Kaliumjodid, Chlorkalk und Salzsäure entsteht 7-Jod-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (CL., *Ar.* **231**, 706; CL., D. R. P. 72942; *Frdl.* **3**, 964). — Eine verd. Lösung wird auf Zusatz von Ferrichlorid grün (CL., P.). — $NaC_9H_6O_4NS$. Krystallisiert je nach den Bedingungen in farblosen Krystallen mit 1 H_2O (CL., P.) oder in gelben Prismen mit 3H_2O (CL., B.). Verwittert an der Luft (CL., P.; CL., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CL., P.). — $Na_2C_9H_5O_4NS + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (CL., P.). — $KC_9H_6O_4NS + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (CL., P.). — $K_2C_9H_5O_4NS + 3H_2O$. Säulen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol (CL., P.). — $AgC_9H_6O_4NS$. Krystalle (L., F.). — $Ca(C_9H_6O_4NS)_2 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (CL., P.). — $Ba(C_9H_6O_4NS)_2 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (CL., P.).

HO₃S / N / HO (Strukturformel)

Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_2S_2$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) oder 7-Brom-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) bei der Reduktion mit Zinn und heißer Salzsäure (CLAUS, HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 345; CL., GIWARTOVSKY, *J. pr.* [2] **54**, 385). — Krystallpulver. Ist bei 360° noch nicht geschmolzen (CL., G.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Säuren (CL., G.). — $K_2C_{18}H_{16}O_7N_2S_2$ (CL., G.).

Anhydrid des 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5)-hydroxymethylats, 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5)-methylbetain $C_{10}H_9O_4NS = CH_3\cdot\overset{+}{N}C_9H_5(OH)\cdot SO_2\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) durch Erhitzen mit Methyljodid und konz. Salzsäure im Rohr auf 110° und Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (CLAUS, POSSELT, *J. pr.* [2] **41**, 35). — Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 250°.

7-Chlor-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_6O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) durch Einw. von Chlor in heißer Salzsäure, von Chlorkalk und Salzsäure oder von Phosphorpentachlorid (CLAUS, GIWARTOVSKY, *J. pr.* [2] **54**, 386; CL., D. R. P. 73145; *Frdl.* **3**, 966; vgl. CL., POSSELT, *J. pr.* [2] **41**, 39; CL., HEERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 346). — Nadeln und Säulen mit $1H_2O$ (aus Salzsäure oder wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Schmilzt nicht bis 300° (CL., G.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) und Pyridin-carbonsäure-(3) (CL., G.). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure erhält man 7-Chlor-8-oxy-chinolin (CL., G.).

7-Brom-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_6O_4NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) in siedender konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Brom in Eisessig (CLAUS, POSSELT, *J. pr.* [2] **41**, 36; CL., GIWARTOVSKY, *J. pr.* [2] **54**, 377). Aus dem Kaliumsalz der 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) in wäßriger Lösung durch Einw. von Brom in Eisessig in der Kälte (CL., G.). Aus 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) durch Einw. von Kaliumbromid, Chlorkalk und Salzsäure (CL., G.; CL., D. R. P. 73145; *Frdl.* **3**, 966). — Rötlichgelbe oder gelbgrüne Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (lufttrocken) (aus Wasser oder rauchender Salzsäure). Beginnt bei 280° sich zu zersetzen (CL., P.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser (CL., P.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat oder mit verd. Salpetersäure im Rohr Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CL., G.). Bei der Reduktion mit Zinn und heißer Salzsäure erhält man 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5), 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(5) und eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_2S_2$ (S. 407) (CL., G.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr oder beim Kochen mit Schwefelsäure erhält man 7-Brom-8-oxy-chinolin (CL., G.). — Über Salze vgl. CL., G., *J. pr.* [2] **54**, 380.

7-Jod-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5), Loretin $C_9H_6O_4NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) durch Einw. von Kaliumjodid, Chlorkalk und Salzsäure (CLAUS, *Ar.* **231**, 706; CL., D. R. P. 72942; *Frdl.* **3**, 964). — Gelbe Säulen oder Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 260°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure. — Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser erhält man 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) und [5-Sulfo-chinolyl-(8)]-[8(oder 7)-oxy-5-sulfo-chinolyl-(7 oder 8)]-äther (S. 412) (CL., BAUMANN, *J. pr.* [2] **55**, 470). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) 5.7-Dinitro-8-oxy-chinolin (CL.). Das Ammoniumsalz bildet mit Ammoniumjodid ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz, das oberhalb 225° unter Zersetzung schmilzt (GRIESE, D. R. P. 190956; *C.* **1908** I, 498; *Frdl.* **8**, 1201). — Findet unter der Bezeichnung Yatren als Desinficiens Verwendung (HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 628). — $NaC_9H_5O_4NIS$. Säulen (CL., *Ar.* **231**, 710, 712). — $Na_2C_9H_4O_4NIS$. Krystalle (CL., *Ar.* **231**, 711, 712). — $KC_9H_5O_4NIS$. Fleischfarbene Prismen (CL., *Ar.* **231**, 710, 712). — $K_2C_9H_4O_4NIS$. Krystalle (CL., *Ar.* **231**, 711, 712). — Neutrales Magnesiumsalz. Lachsfarbene Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (CL., B.). — $MgC_9H_4O_4NIS + 5H_2O$. Hellgelbe Krystalle (CL., B.). — $Ca(C_9H_5O_4NIS)_2 + aq$. Rote Säulen und Prismen; das bei 130° entwässerte Salz ist hellgelb und nimmt an der Luft das Krystallwasser wieder auf (CL., B.). — $CaC_9H_4O_4NIS$. Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 300° (CL., B.). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Sr(C_9H_5O_4NIS)_2 + H_2O$. Orangerote Prismen; das oberhalb 100° entwässerte Salz ist orangegelb und nimmt an der Luft das Krystallwasser wieder auf (CL., B.). Zersetzt sich bei ca. 280°. — $Ba(C_9H_5O_4NIS)_2 + 2^1/_2H_2O$. Orangerote Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300° (CL., B.). — $BaC_9H_4O_4NIS + aq$. Grünlichgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300° (CL., B.).

8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(7) $C_9H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Schwefelsäure (D: 1,84) auf geschmolzenes 8-Oxy-chinolin (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 187869; *C.* **1907** II, 1667; *Frdl.* **8**, 1200). — Gelbes Krystallpulver. F: 310—313°. Sehr schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, unlöslich in Benzol. — $NaC_9H_6O_4NS$. Nadeln. — $KC_9H_6O_4NS$. Blättchen (aus Wasser). — $AgC_9H_6O_4NS$. Hellgelbes Pulver. Unlöslich. — $Ba(C_9H_6O_4NS)_2$. Gelbes Pulver. Schwer löslich. — $Zn(C_9H_6O_4NS)_2$. Gelbliches Pulver. Unlöslich in Alkohol und Wasser. — $(HO)_2BiC_9H_6O_4NS$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

8-Oxy-chinolin-disulfonsäure-(x.x) vom Zersetzungspunkt 200° $C_9H_7O_7NS_2 = NC_9H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 8-Oxy-chinolin mit rauchender Schwefelsäure und wasserfreier Phosphorsäure im Rohr auf 200° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **10**, 801). — Hygroskopische Krystalle. Zersetzt sich bei 200°. — $KC_9H_6O_7NS_2$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K_2C_9H_5O_7NS_2$.

Krystallkörner. Spielend löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $Cu_3(C_9H_4O_7NS_2)_2 + 10H_2O$. Hellgrüne Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $BaC_9H_5O_7NS_2 + 3H_2O$. Gelbe Krystalle.

8-Oxy-chinolin-disulfonsäure-(x.x) vom Zersetzungspunkt 280° $C_9H_7O_7NS_2 = NC_9H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 130° (CLAUS, POSSELT, *J. pr.* [2] **41**, 40). — Säulen mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei ca. 280°. Leicht löslich in Wasser.

5. ***Sulfonsäuren von x-Oxy-chinolin*** C_9H_7ON.

„α-Oxychinolinsulfonsäure" $C_9H_7O_4NS = NC_9H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der α-Chinolindisulfonsäure (S. 403) mit Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd und Wasser auf 150° (LA COSTE, VALEUR, *B.* **19**, 997; **20**, 100; vgl. LA C., D. R. P. 29920; *Frdl.* **1**, 185). — Hellgelbe Flocken mit 1 H_2O (aus Wasser); schwer löslich in kaltem Wasser (LA C., V., *B.* **19**, 997). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung in sehr geringer Menge Pyridin-dicarbonsäure-(2.3)(?) (LA C., V., *B.* **20**, 103). — Salze: LA C., V., *B.* **20**, 101. — $KC_9H_6O_4NS + H_2O$. Rosa Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu(C_9H_6O_4NS)_2 + 4H_2O$. Grüne Nadeln. — $Ca(C_9H_6O_4NS)_2 + 6H_2O$. Graue Nadeln. — $CaC_9H_5O_4NS + 1^1/_2H_2O$. Hellgraue Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Verliert an der Luft allmählich das Krystallwasser. — $Ba(C_9H_6O_4NS)_2 + 3H_2O$. Rosa Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_9H_5O_4NS + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Verändert sich rasch an der Luft.

„β-Oxychinolinsulfonsäure" $C_9H_7O_4NS = NC_9H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der β-Chinolindisulfonsäure (S. 403) durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 160° (LA COSTE, VALEUR, *B.* **19**, 998; **20**, 3200; vgl. LA C., D. R. P. 29920; *Frdl.* **1**, 185). — Gelbe Blättchen mit 1 H_2O (LA C., V., *B.* **19**, 998). F: 270—275°; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther und Benzol (LA C., V., *B.* **20**, 3200).

2. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_9ON$.

1. ***Sulfonsäure des 4-Oxy-2-methyl-chinolins*** $C_{10}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 104).

4-Oxy-2-methyl-chinolin-sulfonsäure-(x), 4-Oxy-chinaldin-sulfonsäure-(x) $C_{10}H_9O_4NS = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-chinaldin mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) auf 110—115° (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 1977). — Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 283° (wasserfrei). Löslich in siedendem Wasser zu ca. 1%, in Wasser von 18° zu 0,15%. Löslich in heißem Alkohol. — $Ba(C_{10}H_8O_4NS)_2 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser). Das wasserfreie Salz löst sich zu ca. 0,5% in siedendem Wasser.

2. ***Sulfonsäuren des 8-Oxy-6-methyl-chinolins*** $C_{10}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 111).

8-Oxy-6-methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Oxy-6-methyl-chinolin durch Einw. von rauchender Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 84063; *Frdl.* **4**, 1146; CLAUS, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **55**, 526). — Hellgelbe Nadeln. F: 210°. Schwer löslich in Wasser.

HO_3S; CH_3; N; HO

7-Jod-8-oxy-6-methyl-chinolin-sulfonsäure-(5), Methylloretin $C_{10}H_8O_4NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Oxy-6-methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) durch Einw. von Kaliumjodid, Chlorkalk und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 84063; *Frdl.* **4**, 1146; CLAUS, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **55**, 526). — Gelbe Nadeln oder Blättchen mit 1 H_2O. Beginnt sich von 185° an zu zersetzen. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3). Bei der Einw. von Salpetersäure erhält man 5.7-Dinitro-8-oxy-6-methyl-chinolin. — $NH_4C_{10}H_7O_4NIS$. Orangefarbene Krystalle. — $NaC_{10}H_7O_4NIS$. Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 180°. — $Na_2C_{10}H_6O_4NIS$. Krystallpulver. Beginnt sich bei 270° zu zersetzen. Leicht löslich in Wasser. — $KC_{10}H_7O_4NIS + {}^1/_2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Das bei 130° entwässerte Salz zersetzt sich bei ca. 180°. — $K_2C_{10}H_6O_4NIS + {}^1/_2H_2O$. Krystallpulver. Das bei 130° entwässerte Salz beginnt sich bei 215° zu zersetzen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{10}H_7O_4NIS)_2$. Orangefarbene Krystalle. Beginnt sich bei 170° zu zersetzen. — $CaC_{10}H_6O_4NIS$. Krystallpulver. — $Sr(C_{10}H_7O_4NIS)_2 + H_2O$. Orangefarbenes Krystallpulver. — $SrC_{10}H_6O_4NIS$. Fast unlöslicher Niederschlag. Beginnt sich bei ca. 300° zu zersetzen. — $Ba(C_{10}H_7O_4NIS)_2 + aq$. Orangerote Krystalle. — $BaC_{10}H_6O_4NIS$. Krystalle.

HO_3S; CH_3; I; N; HO

3. Sulfonsäure des 2-Oxy-3.4-dimethyl-chinolins $C_{11}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 116).

2-Oxy-3.4-dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(x) $C_{11}H_{11}O_4NS = NC_9H_3(CH_3)_2(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-3.4-dimethyl-chinolin mit konz. Schwefelsäure auf 200° (KNORR, *A.* **245**, 359). — Löslich in Wasser. Schwer löslich in verd. Schwefelsäure. — $Ba(C_{11}H_{10}O_4NS)_2$. Krystalle.

d) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$.

Schwefligsäure-mono-{3'-sulfo-[benzo-1'.2':6.7-indolyl-(2)]-ester}[1]) $C_{12}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Formulierung wurde eine Zeitlang (vgl. HINSBERG, *B.* **41**, 1368) für [Benzo-1'.2':6.7-indol]-disulfonsäure-(2.3') (S. 403) angenommen.

e) Sulfonsäure der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

1. Sulfonsäure des 6'-Oxy-[benzo-1'.2':5.6-chinolins][1]) $C_{13}H_9ON$.

6'-Oxy-[benzo-1'.2':5.6-chinolin]-sulfonsäure-(4')[1]), „Oxy-*β*-naphthochinolinsulfonsäure" $C_{13}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 828) durch Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure auf ca. 130° (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 102157; *C.* **1899** I, 1261; *Frdl.* **5**, 172). — Schwer löslich in Wasser und Säuren, leicht in Alkalien und Soda-Lösung.

2. Sulfonsäure des 6'-Oxy-2-methyl-[benzo-1'.2':5.6-chinolins] $C_{14}H_{11}ON$.

6'-Oxy-2-methyl-[benzo-1'.2':5.6-chinolin]-sulfonsäure-(4')[1]), **6'-Oxy-[benzo-1'.2':5.6-chinaldin]-sulfonsäure-(4')**[1]) $C_{14}H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 828) durch Erwärmen mit Paraldehyd oder Acetaldehyd bezw. Aldol oder Paraldol in Wasser auf 60—70° (FROEHLICH, D. R. P. 93695; *Frdl.* **4**, 618). — $NaC_{14}H_{10}O_4NS + 5H_2O$. Blättchen. — $Ca(C_{14}H_{10}O_4NS)_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba(C_{14}H_{10}O_4NS)_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$.

3. Sulfonsäure eines x-Oxy-[2.4-dimethyl-5.6-benzo-chinolins] $C_{15}H_{13}ON$.

x-Oxy-[2.4-dimethyl-5.6-benzo-chinolin]-sulfonsäure-(x)[1]), „Oxy-dimethyl-*β*-naphthochinolinsulfonsäure" $C_{15}H_{13}O_4NS = NC_{13}H_5(CH_3)_2(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus [2.4-Dimethyl-5.6-benzo-chinolin]-disulfonsäure-(x.x) (S. 404) durch Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd (REED, *J. pr.* [2] **35**, 309). — Gelbe Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

f) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON$.

Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{16}H_{13}ON$.

1. ***Sulfonsäure des 2-Methyl-4-[2-oxy-phenyl]-chinolins*** $C_{16}H_{13}ON$ (Bd. XXI, S. 142).

2-Methyl-4-[x-sulfo-2-äthoxy-phenyl]-chinolin, 4-[x-Sulfo-2-äthoxy-phenyl]-chinaldin $C_{18}H_{17}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Äthoxy-*β*-phenylimino-butyrophenon (Bd. XII, S. 223) durch Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 50° (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3037; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1142). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (BE., BA., J.; H. F., D. R. P. 79173). — Liefert beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure 2-Methyl-4-[2-oxy-phenyl]-chinolin (BE., BA., J.; H. F., D. R. P. 80501; *Frdl.* **4**, 1144). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 200° 4-[x-Sulfo-2-äthoxy-phenyl]-2-styryl-chinolin (s. u.) (BE., BA., J.; H. F., D. R. P. 79173).

2. ***Sulfonsäure des 2-Methyl-4-[3-oxy-phenyl]-chinolins*** $C_{16}H_{13}ON$ (Bd. XXI, S. 142).

2-Methyl-4-[x-sulfo-3-methoxy-phenyl]-chinolin, 4-[x-Sulfo-3-methoxy-phenyl]-chinaldin $C_{17}H_{15}O_4NS$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$; N ; $\cdot CH_3$

Schwerer lösliche Form. *B.* Aus 3-Methoxy-β-phenylimino-butyrophenon (Bd. XII, S. 223) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, neben der leichter löslichen Form (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3042; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1141). — Krystalle. — Liefert beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid des 2-Methyl-4-[3-oxy-phenyl]-chinolins (BE., BA., J.; H. F., D.R.P. 80501; *Frdl.* **4**, 1144).

Leichter lösliche Form. *B.* s. o. bei der schwerer löslichen Form. — Liefert beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid des 2-Methyl-4-[3-oxy-phenyl]-chinolins (H. F., D. R. P. 80501; *Frdl.* **4**, 1144). Das Bariumsalz liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 160—180° 4-[x-Sulfo-3-methoxy-phenyl]-2-styryl-chinolin (S. 412) (BE., BA., J.; H. F., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1141).

3. ***Sulfonsäure des 2-Methyl-4-[4-oxy-phenyl]-chinolins*** $C_{16}H_{13}ON$ (Bd. XXI, S. 142).

2-Methyl-4-[x-sulfo-4-methoxy-phenyl]-chinolin, 4-[x-Sulfo-4-methoxy-phenyl]-chinaldin $C_{17}H_{15}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methoxy-β-phenylimino-butyrophenon (Bd. XII, S. 223) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BESTHORN, JAEGLÉ, *B.* **27**, 911; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1140). — Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln (B., J.). — Liefert beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid des 2-Methyl-4-[4-oxy-phenyl]-chinolins (B., J.; H. F., D. R. P. 80501; *Frdl.* **4**, 1144). Beim Erhitzen des Bariumsalzes mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 160—180° erhält man 4-[x-Sulfo-4-methoxy-phenyl]-2-styryl-chinolin (S. 412) (B., J.; H. F., D. R. P. 79173). — $Ba(C_{17}H_{14}O_4NS)_2 + 10H_2O$. Nadeln (B., J.).

$C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$; N ; $\cdot CH_3$

g) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$.

[9-(4-Oxy-phenyl)-acridin]-sulfonsäure-(x) $C_{19}H_{13}O_4NS = NC_{19}H_{11}(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 9-[4-Oxy-phenyl]-acridin (Bd. XXI, S. 157) durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (LANDAUER, *Bl.* [3] **31**, 1093). — Färbt in mineralsaurer Lösung Wolle, Seide, Leder und tannierte Baumwolle gelb. — $NaC_{19}H_{12}O_4NS$. Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Äther und Essigsäure.

h) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{23}H_{17}ON$.

1. ***Sulfonsäure des 4-[2-Oxy-phenyl]-2-styryl-chinolins*** $C_{23}H_{17}ON$.

4-[x-Sulfo-2-äthoxy-phenyl]-2-styryl-chinolin $C_{25}H_{21}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes des 2-Methyl-4-[x-sulfo-2-äthoxy-phenyl]-chinolins mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 180° bis 200° (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3039; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1142). — Gelbrote Flocken. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung und nachfolgendem Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure 4-[2-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(2). — Natriumsalz. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

$C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot SO_3H$; N ; $\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$

2. *Sulfonsäure des 4-[3-Oxy-phenyl]-2-styryl-chinolins* $C_{23}H_{17}ON$.

4-[x-Sulfo-3-methoxy-phenyl]-2-styryl-chinolin $C_{24}H_{19}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Bariumsalzes der leichter löslichen Form des 2-Methyl-4-[x-sulfo-3-methoxy-phenyl]-chinolins mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 160—180° (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3042; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1141). — Gelbe, schwer lösliche Flocken. Die wäßr. Lösungen der Alkalisalze sind farblos. — Gibt durch Oxydation mit Permanganat in Soda-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Bromwasserstoffsäure 4-[3-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(2).

$C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$ … N … $\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$

3. *Sulfonsäure des 4-[4-Oxy-phenyl]-2-styryl-chinolins* $C_{23}H_{17}ON$.

4-[x-Sulfo-4-methoxy-phenyl]-2-styryl-chinolin $C_{24}H_{19}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Bariumsalzes des 2-Methyl-[x-sulfo-4-methoxy-phenyl]-chinolins mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 160—180° (BESTHORN, JAEGLÉ, *B.* **27**, 912; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1140). — Gelbe, schwer lösliche Flocken. — Gibt durch Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Bromwasserstoffsäure 4-[4-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(2).

$C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$ … N … $\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$

2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_9H_7O_2N$.

1. *Sulfonsäure des 2.4-Dioxy-chinolins* $C_9H_7O_2N$ (Bd. XXI, S. 171).

2.4-Dioxy-chinolin-sulfonsäure-(x) $C_9H_7O_5NS = NC_9H_4(OH)_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-phenylpropiolsäure mit konz. Schwefelsäure auf 200—220° (BAEYER, BLOEM, *B.* **15**, 2152). — Ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. Zersetzt sich nicht bis 280°.

2. *Sulfonsäure des 7.8-Dioxy-chinolins* $C_9H_7O_2N$.

[5-Sulfo-chinolyl-(8)]-[8 (oder 7)-oxy-5-sulfo-chinolyl-(7 oder 8)]-äther $C_{18}H_{12}O_8N_2S_2$, Formel I oder II. *B.* Aus dem Natriumsalz der 7-Jod-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) durch Kochen mit Wasser, neben 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (CLAUS, BAUMANN, *J. pr.* [2] **55**, 470, 475). — Das saure Natriumsalz gibt beim Kochen mit Wasser 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5). Bei der Einw. von Salpetersäure erhält man aus dem Natriumsalz 5.7-Dinitro-8-oxy-chinolin. — Saures Natriumsalz. Dunkelrote Säulen und Prismen. Zersetzt sich oberhalb 300°. — $Ba(C_{18}H_{11}O_8N_2S_2)_2+9H_2O$. Rote Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $BaC_{18}H_{10}O_8N_2S_2+aq$. Hellgelbe Blättchen. Kaum löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_{18}H_9O_8N_2S_2)_2+aq$. Grünlichgelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser.

I. HO_3S … O … HO_3S … N … HO … N II. HO_3S … HO … N … HO_3S … O … N

3. Sulfonsäuren der Trioxy-Verbindungen.

2-[4-Chlor-5-sulfo-2.3.6-trioxy-phenyl]-pyridin, 6-Chlor-3-α-pyridyl-oxyhydrochinon-sulfonsäure-(5) $C_{11}H_8O_6NClS$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt vielleicht der Bd. XX, S. 212 aufgeführten Verbindung $C_{11}H_8O_6NClS$ zu.

N … HO OH … Cl … HO SO_3H

4. Sulfonsäuren der Tetraoxy-Verbindungen.

Corydalinsulfonsäure $C_{22}H_{27}O_7NS = NC_{17}H_{11}(CH_3)(O\cdot CH_3)_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus d-Corydalin (Bd. XXI, S. 217) durch Einw. von konz. Schwefelsäure (GADAMER, *Ar.* **240**, 35). — Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°. Schwer löslich in Wasser. Ist in alkoh. Lösung rechtsdrehend.

E. Oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-sulfonsäure-(6), Hydrocarbostyril-sulfonsäure-(6) $C_9H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Hydrocarbostyril mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (E. Fischer, Kuzel, *B.* **16**, 1453). — $Ba(C_9H_8O_4NS)_2$ (bei 125—130°). Krystalle (aus Wasser durch Alkohol und Äther). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther.

b) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

1. Sulfonsäure des 3'-Oxo-[indeno-2'.1':2.3-pyridins][1] $C_{12}H_7ON$ (Bd. XXI, S. 335).

3'-Oxo-[indeno-2'.1':2.3-pyridin]-sulfonsäure-(7')[1], *β*-Phenylenpyridinketonsulfonsäure $C_{12}H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von [Benzo-1'.2':5.6-chinolin]-sulfonsäure-(6') (S. 400) mit Kaliumpermanganat in stark alkal. Lösung (Immerheiser, *B.* **22**, 408). — Gelbe Blättchen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther. — $KC_{12}H_6O_4NS + H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $AgC_{12}H_6O_4NS + H_2O$. Gelbe, haarförmige Krystalle. Lichtbeständig. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_6O_4NS)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, die das Krystallwasser erst bei 200° vollständig verlieren. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Pb(C_{12}H_6O_4NS)_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

Oxim $C_{12}H_8O_4N_2S = NC_{12}H_6(:N\cdot OH)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der 3'-Oxo-[indeno-2'.1':2.3-pyridin]-sulfonsäure-(7') mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin (I., *B.* **22**, 411). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 290°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

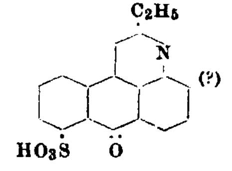
Phenylhydrazon $C_{18}H_{13}O_3N_3S = NC_{12}H_6(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Phenylhydrazin auf 3'-Oxo-[indeno-2'.1':2.3-pyridin]-sulfonsäure-(7') in heißer wäßriger Lösung (I., *B.* **22**, 410). — Rote Nadeln (aus Essigsäure). Zersetzt sich gegen 295°. Löslich in siedender Essigsäure, schwerer löslich in Eisessig, sonst in fast allen Lösungsmitteln unlöslich.

2. Sulfonsäure des Acridons $C_{13}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 335).

Acridon-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4) (Schöpff, *B.* **25**, 1980). — Die Lösungen in Wasser und in konz. Schwefelsäure sind gelb und fluorescieren intensiv blau. — $Ba(C_{13}H_8O_4NS)_2 + 1^1/_2H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 220°.

c) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$.

Sulfonsäure des 2-Äthyl-4.5(CO)-benzoylen-chinolins (?) $C_{18}H_{13}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) mit Natronlauge und Methyläthylketon (Bayer & Co., D. R. P. 185548; *C.* **1907** II, 863; *Frdl.* **9**, 731). — Krystalle. Die Lösung in Pyridin ist orange. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.



[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

d) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

[Benzanthrono - 3'.4':2.3 - pyridin] - sulfonsäure - (2?)[1] („β-Benzanthronchinolinsulfonsäure") $C_{20}H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 866) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 155° (BASF, D. R. P. 171939; *C.* **1906** II, 573; *Frdl.* **8**, 370). — Olivgelbes Pulver. Sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun mit stark grüner Fluorescenz. — Kondensiert sich beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 230—235° zum Farbstoff Indanthrendunkelblau BT $C_{40}H_{18}O_2N_2$ (Syst. No. 3611) (BASF, D. R. P. 172609; *C.* **1906** II, 646; *Frdl.* **8**, 371; *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 1271).

2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_8H_5O_2N$.

1. *Sulfonsäure des Isatins* $C_8H_5O_2N$ (Bd. XXI, S. 432).

Isatin - sulfonsäure - (5) $C_8H_5O_5NS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Vorländer, Schubart, *B.* **34**, 1860. — *B.* Beim Kochen von Indigo-disulfonsäure-(5.5') (Syst. No. 3707) mit Chromschwefelsäure (G. Schlieper, A. Schlieper, *A.* **120**, 1). Beim Erwärmen von Isatin in rauchender Schwefelsäure auf 65—70° (Geigy & Co., D. R. P. 122233; *C.* **1901** II, 251; *Frdl.* **6**, 846; vgl. Martinet, Dornier, *C. r.* **172** [1921], 330). Durch Behandlung der Salze der 5-Sulfo-isatinsäure mit Mineralsäuren (Sch., Sch.; vgl. M., D.). — Gelbe Krystalle mit $2H_2O$; löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol; unverändert löslich in kalter sowie heißer Schwefelsäure (Sch., Sch.). Bildet sehr beständige Salze; die Alkalisalze bleiben beim Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure unverändert (Sch., Sch.). — Wird von kochender Salpetersäure nicht angegriffen; Jodwasserstoffsäure bewirkt keine Reduktion; wird durch Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure entfärbt (Sch., Sch.). Beim Kochen mit Schwefelammonium in wäßr. Lösung erhält man die Verbindungen $C_{16}H_{14}O_8N_2S_2$ (s. u.) und $C_{16}H_{18}O_{10}N_2S_2$ (S. 415) (Sch., Sch.). Bei der Einw. von Königswasser oder von Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Chloranil (Sch., Sch.). Beim Erwärmen mit überschüssigen Alkalihydroxyden oder -carbonaten erhält man 5-Sulfo-isatinsäure (Bd. XIV, S. 882) (Sch., Sch.; vgl. M., D.). Gibt mit aromatischen Hydrazinen gelbe Wollfarbstoffe (G. & Co.; vgl. M., D.; M., *Revue générale des matières colorantes* **25** [1921], 178). — Färbt Seide und Wolle orange (Sch., Sch.). — Salze: Sch., Sch. — $NH_4C_8H_4O_5NS + H_2O$. Intensiv gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $NaC_8H_4O_5NS + 2H_2O$. Intensiv rote Tafeln. — $KC_8H_4O_5NS + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Löslich in 20 Tln. kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich oberhalb 180°. — $AgC_8H_4O_5NS + H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_8H_4O_5NS)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_4O_5NS)_2 + 4H_2O$. Scharlachrote Blättchen und Schuppen. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_8N_2S_2$ („Hydrindindisulfonsäure"). *B.* Beim Kochen von Isatin-sulfonsäure-(5) mit Schwefelammonium; man filtriert vom Schwefel ab, dampft die Lösung zum Sirup ein, gibt Bariumchlorid-Lösung zu und zersetzt das isolierte Bariumsalz mit Schwefelsäure (Sch., Sch., *A.* **120**, 20). Beim Kochen der Verbindung $C_{16}H_{12}O_9N_2S_2$ (s. u.) mit Schwefelammonium (Sch., Sch., *A.* **120**, 30). — Krystalle, die sich an der Luft etwas rötlich färben. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. Oxydiert sich schon an der Luft zu der Verbindung $C_{16}H_{12}O_9N_2S_2$ (s. u.). — $BaC_{16}H_{12}O_8N_2S_2 + 4H_2O$. Schuppen. Löslich in Wasser, fast unlöslich in Bariumchlorid-Lösung.

Verbindung $C_{16}H_{12}O_9N_2S_2$ („Indindisulfonsäure"[2]). *B.* Durch Oxydation von „Hydrindindisulfonsäure" (s. o.) in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung (G. Schlieper,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] beschreiben Wahl, Hansen, *C. r.* **176**, 1072; Hansen, *A. ch.* [10] **1**, 103 eine Indindisulfonsäure, deren Salze mit den entsprechenden Salzen der Isoindigotindisulfonsäure von Wahl, Bagard, *C. r.* **156**, 1383; *Bl.* [4] **15**, 330, nicht aber mit denen der oben erwähnten Säure identifiziert werden konnten.

A. SCHLIEPER, *A.* **120**, 23). — Rote Flocken (aus Alkohol + Äther). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Löst sich in überschüssiger Alkalilauge mit violettroter Farbe, die beim Erwärmen fast völlig verschwindet; die alkal. Lösung wird beim Versetzen mit Salzsäure sofort gelb und nimmt beim Kochen wieder die rote Farbe der Indindisulfonsäure-Lösungen an. Wird in heißer wäßriger oder wäßrig-ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu „Hydrindindisulfonsäure" (S. 414) reduziert. Die wäßr. Lösung färbt Wolle und Seide scharlachrot. — $K_2C_{16}H_{10}O_9N_2S_2 + 5H_2O$. Dunkelrote, metallglänzende Nadeln. Löst sich in 8—10 Tln. Wasser mit blutroter Farbe, unlöslich in Kalilauge. — $Ag_2C_{16}H_{10}O_9N_2S_2$ (bei 100°). Braunrote Nadeln. — $BaC_{16}H_{10}O_9N_2S_2 + 2H_2O$. Rotbraune Nadeln oder rote Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Schwer löslich in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure.

Verbindung $C_{16}H_{18}O_{10}N_2S_2$ („Leukindindisulfonsäure"). *B.* Beim Kochen von Isatin-sulfonsäure-(5) mit Schwefelammonium; man filtriert vom Schwefel ab, kocht mit Bariumhydroxyd und zersetzt das isolierte Bariumsalz mit Schwefelsäure (SCH., SCH., *A.* **120**, 33). — Farblose, krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Löslich in Alkalien. — Bleibt beim Erwärmen mit Kalilauge unverändert. Beim Eindampfen einer Lösung des Bariumsalzes in Salzsäure oder Salpetersäure erhält man indindisulfonsaures Barium (s. o.). — $BaC_{16}H_{16}O_{10}N_2S_2 + 5(?)H_2O$. Farblose Krystalle.

2. ***Sulfonsäure des Phthalimids*** $C_8H_5O_2N$ (Bd. XXI, S. 458).

[4-Sulfo-phthalsäure]-1.2-imid $C_8H_5O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen des Diammoniumsalzes der 4-Sulfo-phthalsäure (Bd. XI, S. 406) auf 190° (RÉE, *A.* **233**, 226; *Soc.* **49**, 518). — $NH_4C_8H_4O_5NS$ (bei 100°). Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin (SORET). Schmilzt bei ca. 300° unter Bildung von Phthalimid. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Liefert beim Erwärmen mit Bleiacetat auf dem Wasserbad das Bleisalz der 4-Sulfo-phthalsäure.

[Formel: $HO_3S\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>NH$]

b) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1'-Methyl-anthrapyridon-sulfonsäure-(4) $C_{17}H_{11}O_5NS$, Formel I. *B.* Man führt die nicht näher beschriebene 4-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in 4-[Methyl-acetyl-amino]-anthrachinon-sulfonsäure-(1) über und kocht diese mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 199713; *C.* **1908** II, 363; *Frdl.* **9**, 734). — Löst sich in Wasser und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Färbt Wolle gelb.

[Formeln I. und II.: Anthrapyridon-Gerüst mit HC, CO, N·CH₃, C; I. mit SO_3H, II. mit HO_3S]

1'-Methyl-anthrapyridon-sulfonsäure-(5) $C_{17}H_{11}O_5NS$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 5-[Methyl-acetyl-amino]-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 864) mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 199713; *C.* **1908** II, 363; *Frdl.* **9**, 734). — Gelbe Flocken. Löst sich in Wasser und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Färbt ungebeizte Wolle gelb.

c) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

o.p-Dimethyl-chinophthalon-sulfonsäure $C_{20}H_{15}O_5NS = C_{20}H_{14}O_2N\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von o.p-Dimethyl-chinophthalon (Bd. XXI, S. 548) mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140° (PANAJOTOW, *B.* **28**, 1512). — Braungelb. Amorph. Löslich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe, unlöslich in Äther. Färbt Seide und Wolle goldgelb.

F. Oxy-oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

3'.4'-Dioxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]-sulfonsäure-(6') [1]), „β-Alizarin-blau-sulfonsäure" $C_{17}H_9O_7NS$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-alizarin-sulfonsäure-(7) mit Glycerin und Schwefelsäure (D: 1,84) unter Zusatz von 3-Nitro-alizarin-sulfonsäure-(7) auf 120—130°; zur Reinigung stellt man die Disulfitverbindung dar und zersetzt diese mit Mineralsäure (BAYER & Co., D. R. P. 50708; *Frdl.* **2**, 121). — Violettbraune Krystalle.

3'.4'-Dioxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]-sulfonsäure-(7') [1]), „α-Alizarin-blau-sulfonsäure" $C_{17}H_9O_7NS$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-alizarin-sulfonsäure-(6) mit Glycerin und Schwefelsäure (D: 1,84) in Gegenwart von 3-Nitro-alizarin-sulfonsäure-(6) (oder anderen Nitro-Verbindungen wie z. B. Nitrobenzol, Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitrophenol usw.) auf 120—130° (BAYER & Co., D. R. P. 50164; *Frdl.* **2**, 119). — Blauroter Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. Löst sich in Alkalien mit gelbgrüner Farbe. Läßt sich durch Behandlung mit Disulfit in eine leicht lösliche Additionsverbindung überführen. Verwendung als Farbstoff: B. & Co. — Neutrales Natriumsalz. Tiefblauer Niederschlag.

3'.4'-Dioxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]-sulfonsäure-(5' oder 8') (?) $C_{17}H_9O_7NS$, Formel III oder IV. *B.* Beim Erhitzen von Alizarinblau (Bd. XXI, S. 632) mit 5 Gewichtsteilen rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) auf 120—130°; zur Reinigung stellt man die Disulfit-Verbindung dar und zersetzt diese mit Mineralsäure (BASF, D. R. P. 46654; *Frdl.* **2**, 113). — Purpurrote Krystalle. Löst sich in viel siedendem Wasser mit blaugrüner Farbe, fast unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Salzsäure mit roter Farbe. — Liefert mit Zinkstaub in alkal. Lösung eine rote Küpe, die an der Luft die ursprüngliche Farbe der Säure annimmt. Gibt mit Natriumdisulfit eine in Wasser leicht lösliche, krystallinische Verbindung. — Läßt sich wie Alizarinblau zum Drucken und Färben verwenden. — Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe.

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

3'.4'.5' (oder 3'.4'.8')-Trioxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]-sulfonsäure-(8' oder 5') [1]), **Alizarinblaugrün** $C_{17}H_9O_8NS$, Formel V oder VI. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **23**, 3739; R. SCHMIDT, GATTERMANN, *J. pr.* [2] **44**, 106; GR., PHILIPS, *A.* **276**, 32. — *B.* Bei mehrstündigem Behandeln von 1 Tl. Alizarinblau mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure (70% SO_3) und Erwärmen des Gemisches mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure (D: 1,84); zur Reinigung stellt man die Disulfit-Verbindung dar und zersetzt diese mit Salzsäure oder Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 46654; *Frdl.* **2**, 114; R. SCHMIDT, GATTERMANN, *J. pr.* [2] **44**, 105). — Nadelförmige Krystalle. Löst sich in siedendem Wasser mit schwärzlich-violetter Farbe, die bei starkem Verdünnen in Blaugrün umschlägt; löslich in Alkalicarbonaten mit blauer, in Alkalilaugen mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (BASF). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160—170° oder mit 10 Tln. 78%iger Schwefelsäure auf 140—145° Oxyalizarin-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

blau (Bd. XXI, S. 637), bei längerem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200—210° Alizarinindigblau (Bd. XXI, S. 638) (Schm., Ga.; Gr., Ph.; BASF, D. R. P. 47252; *Frdl.* **2**, 117). Beim Erhitzen mit 10 Tln. Schwefelsäuremonohydrat auf 120—130° erhält man den im Handel unter dem Namen Alizaringrün X, WX oder Alizaringrün S, SW (als Disulfitverbindung) vorkommenden Farbstoff [Gemisch aus 3'.4'.5'(oder 3'.4'.8')-Trioxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]-sulfonsäure-(x) (s. u.) und wechselnden Mengen von Oxyalizarinblau, Dioxyalizarinblau (Bd. XXI, S. 637) und deren Sulfonsäuren] (BASF, D. R. P. 46654; *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 1184; Schm., Ga.; Gr., Ph., *A.* **276**, 32; *B.* **24**, 2298), der durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (8—10% SO_3) auf 130—135° oder durch Behandeln mit wäßr. Ammoniak in weitere Farbstoffe übergeführt werden kann (BASF, D. R. P. 47252; Bayer & Co., D. R. P. 72204; *Frdl.* **3**, 240). Verwendung als Farbstoff: BASF, D. R. P. 46654. — $KC_{17}H_8O_8NS$ (bei 100°). Blaue Nadeln (Gr., Ph., *A.* **276**, 32).

3'.4'.5'(oder 3'.4'.8')-Trioxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]-sulfonsäure-(x) [1] $C_{17}H_9O_8NS = (HO)_3C_{17}H_5O_2N \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. R. Schmidt, Gattermann, *J. pr.* [2] **44**, 107; Graebe, Philips, *A.* **276**, 32. — *B.* s. im vorangehenden Artikel. Zur Reinigung stellt man die Ammoniumdisulfit-Verbindung dar und zersetzt diese mit Salzsäure (Schm., Ga.). — Grauviolette Nadeln. — Liefert beim Erhitzen Oxyalizarinblau (Bd. XXI, S. 637), bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,35) Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (Graebe, Philips, *B.* **24**, 2298).

G. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

a) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$.

Anhydrid des 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(4)-hydroxymethylats, 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(4)-methylbetain $C_9H_{11}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von 1.2.6-Trimethyl-thiopyridon-(4)-carbonsäure-(3) (Michaelis, *A.* **366**, 347). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Hg(C_9H_{10}O_5NS)_2$. Krystallpulver (aus Wasser).

$SO_2 \cdot \bar{O}$; CO_2H; CH_3; $\overset{+}{N}$; CH_3; CH_3

Anhydrid des 2.6-Dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-sulfonsäure-(4)-hydroxymethylats, 2.6-Dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-sulfonsäure-(4)-methylbetain $C_{11}H_{15}O_5NS = CH_3 \cdot \overset{+}{N}C_5H(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot \bar{O}$. *B.* Bei der Oxydation von 1.2.6-Trimethyl-thiopyridon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester mit Chlor in wäßr. Lösung oder mit Wasserstoffperoxyd (Michaelis, *A.* **366**, 345). Durch Umsetzung von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-jodmethylat mit Natriumdisulfit in wäßr. Lösung (M.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Wird beim Erhitzen erst rot, dann schwarz, ohne zu schmelzen.

b) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_2N$.

Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_{10}H_7O_2N$.

1. *Sulfonsäuren der Chinolin-carbonsäure-(4)* $C_{10}H_7O_2N$ (S. 74).

Chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(6), Cinchoninsäure-sulfonsäure-(6), 6-Sulfo-cinchoninsäure $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Sulfo-cinchoninsäure (S. 418) mit hochprozentiger rauchender Schwefelsäure im Rohr auf 260—270° sowie beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit konz. Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid auf 250° bis 260° (Weidel, *M.* **2**, 565) oder nur mit konz. Schwefelsäure auf 290—300° (v. Georgievics, *M.* **8**, 644). Bei der Oxydation von 4-Styryl-chinolin-sulfonsäure-(6) mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (Busch, Koenigs, *B.* **23**, 2683). — Nadeln mit $2H_2O$ (W.; v. G.) oder mit $1H_2O$ (aus Wasser) (B., K.). Zersetzt sich erst bei hoher Temperatur und verbrennt, ohne zu schmelzen (W.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (W.), sehr schwer löslich in Alkohol (B., K.). — Liefert bei vorsichtigem Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd 6-Oxy-cinchoninsäure (S. 233) (W.; G.). — Schmeckt intensiv bitter (W.). — $NH_4C_{10}H_6O_5NS + 2H_2O$. Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser (W.). — $BaC_{10}H_5O_5NS + 1H_2O$. Prismen,

CO_2H; HO_3S; N

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

die erst bei 250° das Krystallwasser vollständig verlieren (W.). Kaum löslich in Wasser (W.). — $PbC_{10}H_5O_5NS + 4H_2O$. Blättchen. Kaum löslich in Wasser (W.).

Chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(8), Cinchoninsäure-sulfonsäure-(8), 8-Sulfo-cinchoninsäure $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit konz. Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid im Rohr auf 170—180° oder mit Schwefeltrioxyd im Rohr über 100° (WEIDEL, COBENZL, *M.* 1, 845, 846). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Triklin (asymmetrisch?) (BŘEZINA, *M.* 1, 847; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 768). Verbrennt bei sehr starkem Erhitzen unter Verkohlung, ohne vorher zu schmelzen (W., C.). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (W., C.). Zersetzt Carbonate (W., C.). — Liefert beim Erhitzen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge oder bei vorsichtigem Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd 8-Oxy-cinchoninsäure (S. 235) (W., C.). Beim Erhitzen mit hochprozentiger rauchender Schwefelsäure auf 260—270° erhält man 6-Sulfo-cinchoninsäure (S. 417) (W., *M.* 2, 565, 568). — Schmeckt intensiv bitter (W., C.). — $(NH_4)_2C_{10}H_5O_5NS + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (W., C.). — $K_2C_{10}H_5O_5NS$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (W., C.). — $CuC_{10}H_5O_5NS + 1H_2O$. Grüne Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 150—160°; kaum löslich in Wasser (W., C.). — $CaC_{10}H_5O_5NS + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser vollständig erst bei 240° (W., C.). Sehr schwer löslich in Wasser (W., C.). — $BaC_{10}H_5O_5NS + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Triklin pinakoidal (B.). Verliert das Krystallwasser vollständig erst bei 260—280° (W., C.). Sehr schwer löslich in Wasser (W., C.). — $PbC_{10}H_5O_5NS + 1H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser vollständig erst bei 190°; kaum löslich in Wasser (W., C.).

2. ***Sulfonsäuren der Chinolin-carbonsäure-(6)*** $C_{10}H_7O_2N$ (S. 79).

Chinolin-carbonsäure-(6)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(7) mit siedender Chromschwefelsäure; man reinigt über das Bariumsalz (EDINGER, BÜHLER, *B.* 42, 4317). — Krystalle (aus verd. schwefelsaurer Lösung). — Liefert beim Erhitzen mit Ätzalkalien auf 275° 7.x-Dioxy-chinolin (Bd. XXI, S. 174). Gibt beim Erhitzen mit Resorcin ein Produkt, das sich in Ammoniak mit blaugrüner Fluorescenz löst. — $SrC_{10}H_5O_5NS + 4H_2O$. Krystalle. — $BaC_{10}H_5O_5NS + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser.

Chinolin-carbonsäure-(6)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(8) analog der vorangehenden Verbindung (E., B., *B.* 42, 4318). — Nadeln (aus Wasser).

3. ***Sulfonsäuren der Chinolin-carbonsäure-(8)*** $C_{10}H_7O_2N$ (S. 81).

Chinolin-carbonsäure-(8)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 8-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) in siedender Chromschwefelsäure; Reinigung über das Bariumsalz (E., B., *B.* 42, 4314). — Krystalle mit 1 H_2O (aus schwefelsaurer Lösung). — $CuC_{10}H_5O_5NS + 3H_2O$. Krystalle. — $BaC_{10}H_5O_5NS + 2H_2O$. Krystalle.

Chinolin-carbonsäure-(8)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(6) analog der vorangehenden Verbindung (E., B., *B.* 42, 4318). — Nadeln (aus Wasser). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 125—135°, Behandeln des entstandenen Sulfochlorids mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure und Benzoylieren der erhaltenen 6-Mercapto-chinolin-carbonsäure-(8) nach SCHOTTEN-BAUMANN 6-Benzoylmercapto-chinolin-carbonsäure-(8) (S. 237). — $BaC_{10}H_5O_5NS$.

2. Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren.

3-[6-Sulfo-2-carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2), 3-[6-Sulfo-2-carboxy-phenyl]-picolinsäure $C_{13}H_9O_7NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von [Benzo-1'.2':5.6-chinolin]-sulfonsäure-(6') (S. 400) mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (IMMERHEISER, *B.* 22, 405). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, auf dem Platinblech erhitzt, unter starkem Aufblähen und Verkohlen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Äther, Benzol und den üblichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in absol. Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid erst nach langem Aufbewahren einen schmutziggelben Niederschlag. — $K_3C_{13}H_6O_7NS$ (bei 150°). Glasige, an der Luft zerfließliche Masse. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_3C_{13}H_6O_7NS$ (bei 100°). Käsiger Niederschlag. Lichtbeständig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak. — $2Ba_3(C_{13}H_6O_7NS)_2 + C_{13}H_9O_7NS$ (bei 150°). Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Pb_3(C_{13}H_6O_7NS)_2 + Pb(OH)_2$ (bei 110°). Niederschlag.

VI. Amine.

A. Monoamine.

1. Monoamine $C_nH_{2n+2}N_2$.

1. Amine $C_6H_{14}N_2$.

1. *3-Aminomethyl-piperidin, ω-Amino-β-pipecolin* $C_6H_{14}N_2$ =
$H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot NH_2$
$H_2C\cdot NH\cdot CH_2$.

1-Äthyl-3-aminomethyl-piperidin, N-Äthyl-ω-amino-β-pipecolin $C_8H_{18}N_2$ =
H_2C—CH_2—$CH\cdot CH_2\cdot NH_2$
$H_2C\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldoxim-(3) (Bd. XXI, S. 257) mit Natrium und siedendem Alkohol (WOHL, LOSANITSCH, *B.* **40**, 4726). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 105—110°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zieht an der Luft Kohlendioxyd an. — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. F: 184—185° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und heißem Wasser. — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Tafeln oder Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 239° (korr.). Löslich in Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Benzol.

2. *3-Amino-2.5-dimethyl-pyrrolidin* $C_6H_{14}N_2$ =
H_2C——$CH\cdot NH_2$
$CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Hexantrioxim-(2.3.5) (Bd. I, S. 808) mit Natrium und siedendem Alkohol (MORELLI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 17 I, 253). — **Pikrat** $C_6H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol + etwas Pikrinsäure). Färbt sich gegen 220° braun, schmilzt bei 242° unter Zersetzung. Schwer löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Wird durch heißes Wasser leicht hydrolysiert.

3. *α'-Amino-β-methyl-α-äthyl-trimethylenimin* $C_6H_{14}N_2$ =
$H_2N\cdot HC\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot C_2H_5$.
└——NH——┘

N-Phenyl-α'-benzoylanilino-β-methyl-α-äthyl-trimethylenimin $C_{25}H_{26}ON_2$ =
$(C_6H_5\cdot CO)(C_6H_5)N\cdot HC\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot C_2H_5$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese
└—$N(C_6H_5)$—┘
Konstitution zukommt, vgl. Bd. XII, S. 554.

2. Amine $C_7H_{16}N_2$.

1. *2-[β-Amino-äthyl]-piperidin* $C_7H_{16}N_2$ =
$H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$
$H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[β-Brom-äthyl]-piperidin (Bd. XX, S. 106) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 125° (LÖFFLER, KIRSCHNER, *B.* **38**, 3336). — Öl. Kp_{10}: 106—107°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch.

2-[β-Äthylamino-äthyl]-piperidin $C_9H_{20}N_2$ = $HNC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[β-Brom-äthyl]-piperidin mit Äthylamin in absol. Alkohol im Rohr auf 120—125° (LÖFFLER, KIRSCHNER, *B.* **38**, 3336). — Öl von charakteristischem Geruch. Kp_{10}: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_9H_{20}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$.

Krystallpulver. F: 186°. — Chloroplatinat. Bräunliche Nadeln. Zersetzt sich bei 196°, ohne zu schmelzen. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

2-[β-Diäthylamino-äthyl]-piperidin $C_{11}H_{24}N_2 = HNC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[β-Brom-äthyl]-piperidin mit Diäthylamin in absol. Alkohol im Rohr auf 120—125° (Löffler, Kirschner, *B.* **38**, 3335). — Fischähnlich riechendes Öl. Kp_{15}: 113—115°. D^{15}: 0,8288. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{11}H_{24}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 256—258°. — Hydrobromid. F: 236°. — Chloroaurat. Hellgelbe, mikroskopische Blätter. F: 193°. — Cadmiumchlorid-Doppelsalz. F: 163°. — $C_{11}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen, die sich bald in ein gelbes Pulver verwandeln. Zersetzt sich bei 224°, ohne zu schmelzen. — Pikrat. Krystalle. F: 73°.

2. *4-Amino-2.6-dimethyl-piperidin* $C_7H_{16}N_2$ =

```
        H2C·CH(NH2)·CH2
          |          |
CH3·HC——NH——CH·CH3
```

B. Neben α.α'-Lupetidin bei der Reduktion von 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin (S. 435) mit Natrium und Alkohol (Marckwald, *B.* **27**, 1329). — Stark alkalische Flüssigkeit von piperidinartigem Geruch. Kp: ca. 195—196°. Mischbar mit Wasser unter Wärmeentwicklung. — $C_7H_{16}N_2 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_7H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. Zersetzt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_7H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich gegen 220°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

3. Amine $C_8H_{18}N_2$.

1. *2-[β-Amino-propyl]-piperidin, 2²-Amino-coniin* $C_8H_{18}N_2$ =

```
H2C·CH2·CH2
|         |
H2C·NH·CH·CH2·CH(NH2)·CH3
```

a) *Aktives 2-[β-Amino-propyl]-piperidin, 2²-Amino-l-coniin* $C_8H_{18}N_2 = HNC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Beim Erhitzen von 2²-Brom-l-coniin (Bd. XX, S. 118) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130—140° (Löffler, Kirschner, *B.* **38**, 3341). — Öl. Kp_{15}: 95—99°. D^{15}: 0,9942. $[\alpha]_D$: —2,33°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Chloroplatinat. Goldgelbe Nadeln. — Pikrat. Hellgelbe Lamellen.

Aktives 2-[β-Äthylamino-propyl]-piperidin, 2²-Äthylamino-l-coniin $C_{10}H_{22}N_2 = HNC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Beim Erhitzen von 2²-Brom-l-coniin mit Äthylamin in absol. Alkohol im Rohr auf 120—130° (Löffler, Kirschner, *B.* **38**, 3340). — Fischartig riechendes Öl. Kp_{16}: 105°. D^{15}: 0,9001. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{10}H_{22}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Körniger, gelber Niederschlag (aus Wasser). F: 156—157°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{10}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 221—222° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

Aktives 2-[β-Diäthylamino-propyl]-piperidin, 2²-Diäthylamino-l-coniin $C_{12}H_{26}N_2 = HNC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH[N(C_2H_5)_2]\cdot CH_3$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Beim Erhitzen von 2²-Brom-l-coniin mit Diäthylamin in absol. Alkohol im Rohr auf 120—130° (Löffler, Kirschner, *B.* **38**, 3340). — Fischähnlich riechendes Öl. Kp_{18}: 112—115°. D^{15}: 0,897. $[\alpha]_D$: —5,82°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_{12}H_{26}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln; mikroskopische Tafeln. F: 181°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — $C_{12}H_{26}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Ziegelrote Nadeln. F: 227° (Zers.).

b) *Derivat von inaktivem 2-[β-Amino-propyl]-piperidin* $C_8H_{18}N_2 = HNC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$.

Inaktives 2-[β-Diäthylamino-propyl]-piperidin, 2²-Diäthylamino-dl-coniin $C_{12}H_{26}N_2 = HNC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH[N(C_2H_5)_2]\cdot CH_3$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Beim Erhitzen von 2²-Brom-dl-coniin (Bd. XX, S. 119) mit Diäthylamin in absol. Alkohol im Rohr auf 130—140° (Löffler, Kirschner, *B.* **38**, 3338). — Fischähnlich riechendes Öl. Kp_{14}: 113—115°. D: 0,8954. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{12}H_{26}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 180—181°. — $C_{12}H_{26}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blaßrote Krystallschuppen (aus Wasser). F: 208° (Zers.).

2. ***4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin*** $C_8H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{---}NH\text{---}C(CH_3)_2 \end{matrix}$.
Existiert in zwei diastereoisomeren Formen.

a) ***Bei 25—26° schmelzendes 4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin, α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin]*** $C_8H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{---}NH\text{---}C(CH_3)_2 \end{matrix}$.
B. Entsteht als Hauptprodukt neben geringen Mengen von β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl)-piperidin] bei der Reduktion von 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim („Vinyldiacetonamin-oxim") (Bd. XXI, S. 247) mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure in der Kälte; man trennt die Hydrochloride der beiden Formen durch Behandeln des Gemisches mit dem doppelten Volumen absol. Alkohol und dem halben Volum absol. Äther, wodurch das Hydrochlorid der β-Form abgeschieden wird, während das der α-Form in Lösung bleibt (HARRIES, *B.* **29**, 524; *A.* **294**, 352). — Würfel. F: 25—26°; Kp_{7-8}: 60—61°; zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck; mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; zieht begierig Kohlendioxyd an (H., *B.* **29**, 525; *A.* **294**, 355). — Wird durch längeres Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° nicht verändert (H., *A.* **294**, 355). Bei kurzem Kochen mit Natriumnitrit und Salzsäure entstehen die beiden Formen des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins („Vinyldiacetonalkamins") (Bd. XXI, S. 9) (H., *A.* **294**, 358). Bei der Einw. von 1 Mol Schwefelkohlenstoff erhält man in Äther die niedrigerschmelzende, in Alkohol die höherschmelzende Form der α-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure (s. u.) (H., *A.* **294**, 359, 361). — Hydrochlorid. Prismen. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol (H., *A.* **294**, 356). — $C_8H_{18}N_2+2HBr$ (bei 120°). Krystalle (aus Alkohol + Äther) (H., *A.* **294**, 356). — $C_8H_{18}N_2+2HI$ (bei 110°). Prismen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser; 1 g löst sich in 4 cm³ siedendem Alkohol (H., *B.* **29**, 524; *A.* **294**, 354). — $C_8H_{18}N_2+2HCl+AuCl_3$ (bei 105°). Rote Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (H., *B.* **29**, 525; *A.* **294**, 356). — Chloroplatinat. Rote Prismen. Leicht löslich (H., *B.* **29**, 525). — Pikrat. Prismen (H., *B.* **29**, 525). — Neutrales Oxalat $C_8H_{18}N_2+C_2H_2O_4$ (bei 105°) (H., *B.* **29**, 525). — Saures Oxalat $C_8H_{18}N_2+2C_2H_2O_4$. Hygroskopisch (H., *B.* **29**, 526).

α-[4-Acetamino-2.2.6-trimethyl-piperidin] $C_{10}H_{20}ON_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{---}NH\text{---}C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Das essigsaure Salz (?) entsteht beim Mischen von α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] mit Essigsäureanhydrid; man behandelt das Reaktionsprodukt mit Kalilauge (HARRIES, *A.* **294**, 356). — Prismen (aus Benzol). F: 108—109°. Kp_{11}: 154°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Stark basisch. Spaltet die Acetylgruppe beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170—180° ab. — Chloroaurat. Nadeln. F: 235° (Zers.).

α-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure $C_9H_{18}N_2S_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(NH\cdot CS_2H)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC\text{---}NH\text{---}C(CH_3)_2 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. HARRIES, *A.* **417** [1918], 110; HESS, *B.* **52** [1919], 966 Anm.; ORTHNER, *A.* **456** [1927], 233. — Existiert in zwei isomeren Formen; Deutung dieser Isomerie: ORTHNER; vgl. dagegen FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1153.

α) Niedrigerschmelzende Form, a-{α-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure}. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Schwefelkohlenstoff auf α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] in absol. Äther unter starker Kühlung (HARRIES, *A.* **294**, 359). — Hygroskopisches Pulver. F: 144—145° (Zers.). Verflüchtigt sich schon bei 100° unter Bildung weißer giftiger Dämpfe (H., *A.* **294**, 360, 371). Sehr leicht löslich in Wasser. — Wandelt sich beim Kochen mit Wasser in das höherschmelzende Isomere um. Gibt in wäßr. Lösung mit Quecksilberchlorid einen hellorangefarbenen Niederschlag, der beim Kochen weiß wird.

β) Höherschmelzende Form, b-{α-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure}. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Schwefelkohlenstoff auf α-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] in absol. Alkohol (HARRIES, *A.* **294**, 361). Bei kurzem Kochen der niedrigerschmelzenden Form (s. o.) mit Wasser (H., *A.* **294**, 361). — Prismen (aus Wasser). F: 187° bis 188° (Zers.); löslich in 20 Tln. heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (H., *B.* **29**, 528; *A.* **294**, 361). — Gibt in wäßr. Lösung mit Quecksilberchlorid einen orangeroten Niederschlag, der beim Kochen unter Abscheidung von Quecksilbersulfid schwarz wird (Unterschied von der niedrigerschmelzenden Form); bei kurzem Kochen der wäßr. Lösung mit Quecksilberchlorid erhält man N.N'-Thiocarbonyl-[4-amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3564) und andere Produkte (H., *B.* **29**, 528; *A.* **294**, 362, 364; vgl. H., *A.* **417** [1918], 113, 145).

$$\begin{matrix} H_2C\text{---}CH\text{---}CH_2 \\ NH \\ CS \\ CH_3\cdot HC\text{---}N\text{---}C(CH_3)_2 \end{matrix}$$

b) ***Flüssiges 4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin, β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin]*** $C_8H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Neben dem α-Isomeren bei der Reduktion von 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure in der Kälte (HARRIES, *A.* **294**, 352) oder, als Hauptprodukt, bei der Reduktion dieses Oxims mit Natrium und siedendem Amylalkohol (H., *A.* **294**, 365; D. R. P. 99004; *C.* **1898** II, 1189; *Frdl.* **5**, 783). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Erstarrt noch nicht bei —17°; Kp_{22}: 82—84°; bildet ein in Tafeln krystallisierendes Hydrat vom Schmelzpunkt unterhalb 20°; Kp_{21}: 91—92°; reagiert stark alkalisch (H., *A.* **294**, 366). — Gibt bei kurzem Kochen mit Natriumnitrit und Salzsäure die β-Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins (Bd. XXI, S. 9) (H., *A.* **294**, 368; D. R. P. 99005; *C.* **1898** II, 1190; *Frdl.* **5**, 784). Geht bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff in Äther in β-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure über (H., *A.* **294**, 369). — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Wasser durch Alkohol + Äther). Löslich in 2 Tln. Wasser von 24°; löslich in 50 Tln. siedendem absolutem Alkohol (H., *A.* **294**, 366). — $C_8H_{18}N_2 + 2HBr$. Krystalle (aus Wasser durch Alkohol + Äther). Löslich in ca. 2 Tln. Wasser von 24° (H., *A.* **294**, 365). — Chloroplatinat. Blätter; viel schwerer löslich als das entsprechende Salz der α-Form (H., *A.* **294**, 367). — Pikrat. Prismen (aus Alkohol) (H., *A.* **294**, 367).

β-[4-Acetamino-2.2.6-trimethyl-piperidin] $C_{10}H_{20}ON_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Das Acetat entsteht beim Vermischen von β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] mit Essigsäureanhydrid (HARRIES, *A.* **294**, 367). — Krystalle (aus Toluol). F: 85—86°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer in Benzol, Petroläther und Ligroin; 1 g löst sich in 2 cm^3 siedendem Alkohol. — Acetat $C_{10}H_{20}ON_2 + C_2H_4O_2$. Hygroskopische Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 130—132° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

β-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure $C_9H_{18}N_2S_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(NH\cdot CS_2H)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot HC—NH—C(CH_3)_2 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. die Angaben bei α-[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure, S. 421. — *B.* Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf β-[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] in absol. Äther unter starker Kühlung (HARRIES, *A.* **294**, 369). — Prismen (aus siedendem Wasser). F: 197—198°. In der wäßr. Lösung erzeugt Quecksilberchlorid einen hellorangefarbenen Niederschlag, der beim Kochen weiß wird. Verhalten beim Kochen mit Wasser: H.

3. ***3-Amino-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin*** $C_8H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C—CH\cdot NH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-amid (S. 13) mit Kaliumhypobromit in wäßr. Lösung auf 60—70° (PAULY, ROSSBACH, *B.* **32**, 2005; P., *A.* **322**, 97). Bei der Reduktion von 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidon-(3)-oxim (Bd. XXI, S. 248) mit Natrium und siedendem Amylalkohol (P., BOEHM, *B.* **34**, 2290; P., *A.* **322**, 120). — Hygroskopische Flüssigkeit. Kp_{731}: 174° (korr.); leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, in Wasser unter beträchtlicher Erwärmung (P., *A.* **322**, 98). — Liefert bei kurzem Kochen mit Natriumnitrit und Salzsäure 2.2.5.5-Tetramethyl-Δ^3-pyrrolin (Bd. XX, S. 150) (P., SCHAUM, *B.* **34**, 2288; P., *A.* **322**, 102). Gibt nicht die Isonitril-Reaktion (P.). Zieht an der Luft Kohlendioxyd an unter Bildung von [2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidyl-(3)]-carbamidsäure (S. 423) (P.). Gibt bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff in Äther die niedrigerschmelzende, in Alkohol die höherschmelzende Form der [2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidyl-(3)]-dithiocarbamidsäure (S. 423) (P.). — Die halogenwasserstoffsauren Salze sind hygroskopisch und außerordentlich leicht löslich in Wasser (P.). — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Orangerote Prismen. Zersetzt sich bei 215°; ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (P.). — Pikrat $C_8H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 242°; fast unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser (P.).

3-Amino-1.2.2.5.5-pentamethyl-pyrrolidin $C_9H_{20}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C—CH\cdot NH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumhypobromit auf 1.2.2.5.5-Pentamethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-amid in wäßr. Lösung (PAULY, SCHAUM, *B.* **34**, 2289; P., *A.* **322**, 108). — Krystallinisch. E: 40°. Kp_{740}: 190°. — Liefert mit Chloroform und alkoh. Kalilauge keine isonitrilartig riechenden Dämpfe (P.). Gibt mit Schwefelkohlenstoff in Äther die niedrigerschmelzende,

in Alkohol die höherschmelzende [1.2.2.5.5-Pentamethyl-pyrrolidyl-(3)]-dithiocarbamidsäure (P.). — Die halogenwasserstoffsauren Salze sowie die Doppelsalze mit Goldchlorid und Platinchlorid sind außerordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.). — Pikrat $C_9H_{20}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215°; schwer löslich in heißem Alkohol (P.). — Oxalat $C_9H_{20}N_2 + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 216°; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (P.).

3 - Acetamino - 2.2.5.5 - tetramethyl - pyrrolidin $C_{10}H_{20}ON_2$ =
H_2C——$CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$
$(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Beim Mischen von 3-Amino-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin mit Acetanhydrid unter Kühlung (PAULY, *A.* **322**, 100). — Kugelige, an der Luft zerfließende Aggregate. F: 70°. Kp_{16}: 155°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Das Hydrochlorid gibt mit salpetriger Säure ein Nitrosamin, ohne daß Stickstoff frei wird. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — Chloroaurat. Gelbe Tafeln. F: ca. 213° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

3 - Acetamino - 1.2.2.5.5 - pentamethyl - pyrrolidin $C_{11}H_{22}ON_2$ =
H_2C——$CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$
$(CH_3)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 3-Amino-1.2.2.5.5-pentamethyl-pyrrolidin bei gewöhnlicher Temperatur (P., *A.* **322**, 110). — Krystallinische Masse. F: 87°. Kp_{11}: 145—146°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

1 - Acetyl - 3 - acetamino - 2.2.5.5 - tetramethyl - pyrrolidin $C_{12}H_{22}O_2N_2$ =
H_2C——$CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$
$(CH_3)_2C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin mit überschüssigem Acetanhydrid (P., *A.* **322**, 101). — Mikroskopisches Krystallpulver (aus Benzol). F: 166—167°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Aceton.

[2.2.5.5 - Tetramethyl - pyrrolidyl - (3)] - carbamidsäure $C_9H_{18}O_2N_2$ =
H_2C——$CH\cdot NH\cdot CO_2H$
$(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die äther. Lösung von 3-Amino-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin (P., *A.* **322**, 99). — Mikroskopische Nadeln. F: 142—145° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

[2.2.5.5 - Tetramethyl - pyrrolidyl - (3)] - dithiocarbamidsäure $C_9H_{18}N_2S_2$ =
H_2C——$CH\cdot NH\cdot CS_2H$
$(CH_3)_2C\cdot NH\cdot C(CH_3)_2$. Existiert in zwei isomeren Formen. Deutung dieser Isomerie: ORTHNER, *A.* **456** [1927], 239; vgl. dagegen FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1153.

α) Niedrigerschmelzende Form, a-{[2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidyl-(3)]-dithiocarbamidsäure}. *B.* Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf 3-Amino-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin in absol. Äther unter Kühlung (P., *A.* **322**, 106). — Nadeln. F: 142—144°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfließlich. — Wandelt sich beim Kochen der wäßr. Lösung unter Entwicklung geringer Mengen Schwefelwasserstoff in die isomere höherschmelzende Form um. Gibt in wäßr. Lösung mit Quecksilberchlorid in der Kälte einen weißen, auch beim Kochen weiß bleibenden Niederschlag.

β) Höherschmelzende Form, b-{[2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidyl-(3)]-dithiocarbamidsäure}. *B.* Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf 3-Amino-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin in Alkohol (P., *A.* **322**, 106). Bei kurzem Kochen der niedrigerschmelzenden Form in wäßr. Lösung (P., *A.* **322**, 106). — Wasserhaltige Krystalle, die das Wasser teilweise schon beim Liegen an der Luft verlieren. F: 170°. Schwer löslich in Wasser, Methanol und Alkohol. — Gibt in wäßr. Lösung mit Quecksilberchlorid einen weißen, sofort gelb werdenden flockigen Niederschlag, der beim Kochen in schwarzes Quecksilbersulfid übergeht.

N - Phenyl-N'-[1.2.2.5.5-pentamethyl-pyrrolidyl-(3)]-thioharnstoff $C_{16}H_{25}N_3S$ =
H_2C——$CH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$
$(CH_3)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Amino-1.2.2.5.5-pentamethyl-pyrrolidin und Phenylsenföl in Methanol (P., *A.* **322**, 111). — Nadeln (aus Methanol). F: 146°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Salzsäure.

[1.2.2.5.5 - Pentamethyl - pyrrolidyl - (3)] - dithiocarbamidsäure $C_{10}H_{20}N_2S_2$ =
H_2C——$CH\cdot NH\cdot CS_2H$
$(CH_3)_2C\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$. Existiert in zwei isomeren Formen; vgl. dazu die Angaben bei [2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidyl-(3)]-dithiocarbamidsäure.

α) Niedrigerschmelzende Form, a-{[1.2.2.5.5-Pentamethyl-pyrrolidyl-(3)]-dithiocarbamidsäure}. *B.* Aus 3-Amino-1.2.2.5.5-pentamethyl-pyrrolidin und Schwefelkohlenstoff in absol. Äther unter Kühlung (P., *A.* **322**, 112). — Sehr zerfließlich und leicht veränderlich. Schmilzt, frisch dargestellt, bei 103° unter geringer Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt, frisch dargestellt, in wäßr. Lösung mit Quecksilberchlorid einen orangegelben Niederschlag, der beim Kochen Quecksilbersulfid abscheidet.

β) Höherschmelzende Form, b-{[1.2.2.5.5-Pentamethyl-pyrrolidyl-(3)]-dithiocarbamidsäure}. *B.* Aus 3-Amino-1.2.2.5.5-pentamethyl-pyrrolidin und Schwefelkohlenstoff in absol. Alkohol (P., *A.* **322**, 113). — Krystalle (aus Wasser). F: 172°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Gibt mit Quecksilberchlorid in wäßr. Lösung einen weißen, beim Kochen weiß bleibenden Niederschlag.

4. Amine $C_9H_{20}N_2$.

1. ***3-[δ-Amino-butyl]-piperidin*** $C_9H_{20}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$.

3-[δ-Methylamino-butyl]-piperidin, Oktahydrometanicotin $C_{10}H_{22}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. Maass, Hildebrandt, *B.* **39**, 3697. — *B.* Neben Hexahydronicotin (Syst. No. 3461) bei der Reduktion von Nicotin (Syst. No. 3470) mit Natrium und Alkohol (Blau, *B.* **26**, 629). Neben Hexahydrometanicotin (S. 427) bei der Reduktion von 3-[δ-Methylamino-α-butenyl]-pyridin (Metanicotin; S. 438) mit Natrium und absol. Alkohol (Maass, Hildebrandt, *B.* **39**, 3698, 3700; vgl. M., *B.* **38**, 1831). — Wasserhelles Öl von stechendem Geruch. Kp: 259—260° (korr.) (B.), 258,5—260° (M., H.). Flüchtig mit Wasserdampf (B.). D_4^{20}: 0,9173; sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der mit Alkali versetzten wäßrigen Lösung durch Äther aufgenommen; optisch inaktiv (M., H.). — $C_{10}H_{22}N_2+2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 201—202° (B.), 202° (M., H.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (B.), Aceton und Ligroin (M., H.). — $C_{10}H_{22}N_2+2HCl+2AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 142° (B.; M., H.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, Aceton und Ligroin (M., H.). — $C_{10}H_{22}N_2+2HCl+PtCl_4$. Dunkelrote Blättchen (aus Wasser). F: 202° (Zers.) (B.), 202,5° (Zers.) (M., H.). Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Äther, Aceton und Ligroin (M., H.). — Pikrat. F: ca. 285° (Zers.) (B.).

N.N'-Dibenzoyl-oktahydrometanicotin $C_{24}H_{30}O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2\text{——}CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Oktahydrometanicotin und 2 Mol Benzoylchlorid in Natronlauge (Oliveri, *G.* **25** I, 72). — Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verd. Salzsäure.

Oktahydrometanicotin-N.N'-bis-carbonsäureamid $C_{12}H_{24}O_2N_4$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2\text{——}CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2 \\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von schwefelsaurem Oktahydrometanicotin mit Kaliumcyanat (Oliveri, *G.* **25** I, 73). — $C_{12}H_{24}O_2N_4+2HCl+PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. F: 171° (Zers.).

N.N'-Dibenzolsulfonyl-oktahydrometanicotin $C_{22}H_{30}O_4N_2S_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2\text{——}CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem Oktahydrometanicotin mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge (Blau, *B.* **26**, 1031; vgl. Pinner, *B.* **26**, 768). — Prismen (aus Alkohol). F: 143,5°; fast unlöslich in kaltem Alkohol (B.).

N.N'-Dinitroso-oktahydrometanicotin $C_{10}H_{20}O_2N_4$ = $\begin{matrix} H_2C\text{—}CH_2\text{—}CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot NO \\ H_2C\cdot N(NO)\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von schwefelsaurem Oktahydrometanicotin in schwach schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit (Oliveri, *G.* **25** I, 71; vgl. Pinner, *B.* **26**, 768; Blau, *B.* **26**, 1030). — Gelbliches Öl.

2. ***4²-Amino-3.4-diäthyl-piperidin, 3-Äthyl-4-[β-amino-äthyl]-piperidin*** $C_9H_{20}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ H_2C\text{————}NH\text{————}CH_2 \end{matrix}$

1 - Methyl - 3 - äthyl - 4 - [β - amino - äthyl] - piperidin $C_{10}H_{22}N_2$ =
$H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH \cdot C_2H_5$
H_2C——$N(CH_3)$——CH_2 . *B.* Neben anderen Produkten aus dem Oxim des N-Methyl-cinchotintoxins (Syst. No. 3570) durch BECKMANNsche Umlagerung mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Spaltung des Reaktionsprodukts mit siedender Salzsäure (KOENIGS, BERNHART, IBELE, *B.* **40**, 2880). — Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Beständig gegen Kaliumpermanganat in eiskalter schwefelsaurer Lösung. — $C_{10}H_{22}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 133—135°. — Chloroplatinat. Gelbrote Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 250° (Zers.). — Oxalat $C_{10}H_{22}N_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 180—192° (Zers.). Verliert das Krystallwasser bei 110°; das getrocknete Salz zieht wieder Wasser an.

5. **4 - Amino - 2.2 - dimethyl - 6 - isobutyl - piperidin** $C_{11}H_{24}N_2$ =
$H_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2$
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC$——$NH$——$C(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2.2-Dimethyl-6-isobutyl-piperidon-(4)-oxim („Isovalerdiacetonaminoxim", Bd. XXI, S. 253) mit Natrium und siedendem Amylalkohol (HARRIES, D. R. P. 99004; *C.* **1898** II, 1190; *Frdl.* **5**, 783). — Flüssigkeit. Kp_{65}: 147°. — Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit und Salzsäure zum Sieden entsteht das höherschmelzende 4-Oxy-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin (Isovalerdiacetonalkamin, Bd. XXI, S. 13) (H., D. R. P. 99005; *C.* **1898** II, 1190; *Frdl.* **5**, 784). — Hydrochlorid. Nadeln.

2. Monoamine $C_nH_{2n}N_2$.

1. Amine $C_7H_{14}N_2$.

1. *2 - Amino - nortropan, Norisotropylamin* $C_7H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

H_2C——CH——$CH \cdot NH_2$
|7 |1   2|
|6   8NH   3CH2
  5| 4|
H_2C——CH——CH_2

2-Amino-tropan, Isotropylamin $C_8H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Tropan-carbonsäure-(2)-amid (S. 18) mit Kaliumhypobromit in wäßr. Lösung (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **31**, 2661). Durch Behandeln von Tropan-carbonsäure-(2)-hydrazid (S. 18) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure, Kochen des erhaltenen Azids mit Wasser und Erhitzen des entstandenen Diisotropylharnstoffs mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° (W., M., *B.* **31**, 2665). — Krystalle. F: 8,5°. Kp: 206—207° (korr.). Mischbar mit Wasser. Zieht an der Luft Kohlendioxyd an. Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure Tropidin (Bd. XX, S. 177). — $C_8H_{16}N_2 + 2HCl$. Tafeln. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser. — $C_8H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangefarbene Prismen und Tafeln. F: 261° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_8H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 236—237° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

H_2C——CH——$CH \cdot NH_2$
| $N \cdot CH_3$ CH_2 [1])
H_2C——CH——CH_2

N-Phenyl-N'-isotropyl-thioharnstoff $C_{15}H_{21}N_3S = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isotropylamin und Phenylsenföl in Essigester (W., M., *B.* **31**, 2663). — Prismen. F: 138—139°. Fast unlöslich in Wasser, schwer in Äther, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Essigester.

2. *3-Amino-nortropan, Nortropylamin und Norpseudotropylamin* $C_7H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. Von dieser Formel sind zwei diastereoisomere intramolekular inaktive Reihen ableitbar.

H_2C——CH——CH_2
|7 |1   2|
| 8NH   3CH·NH2
|6   5| 4|
H_2C——CH——CH_2

a) *Nortropylamin* $C_7H_{14}N_2 = HNC_7H_{11} \cdot NH_2$.

Alkalilabiles 3 - Amino - tropan, Tropylamin $C_8H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Tropinon-oxim (Bd. XXI, S. 259) mit Natriumamalgam und Eisessig in warmem Alkohol (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **31**, 1211). — Flüssigkeit. Erstarrt noch nicht bei —20°. Kp_{760}: 211° (korr.); Kp_{12}: 91—92°. — Wird durch Kochen mit amyl-

H_2C——CH——CH_2
| $N \cdot CH_3$ $CH \cdot NH_2$
H_2C——CH——CH_2

---

[1]) Über die sterische Uneinheitlichkeit des Ausgangsmaterials vgl. S. 17 Anm.

alkoholischer Natriumamylat-Lösung zum Teil in Pseudotropylamin umgewandelt (W., M., *B.* **31**, 1213). — $C_8H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Prismen und Blättchen. F: 220—221° (Zers.); sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (W., M., *B.* **31**. 2663 Anm.). — $C_8H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Tafeln (aus Wasser). F: 257° (Zers.); schwer löslich in heißem Wasser (W., M., *B.* **31**, 1212). — Pikrat $C_8H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. F: 235° (Zers.); sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich schwer in heißem Wasser (W., M., *B.* **31**, 1212).

N-Phenyl-N'-tropyl-thioharnstoff $C_{15}H_{21}N_3S = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenylsenföl auf Tropylamin in Essigester oder in Wasser (W., M., *B.* **31**, 1212, 2664 Anm.). — Tafeln, Prismen oder Nadeln (aus Essigester). F: 142—143°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Aceton und heißem Essigester.

Tropyldithiocarbamidsäure $C_9H_{16}N_2S_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Aus Tropylamin und Schwefelkohlenstoff (W., M., *B.* **31**, 1212). — Mikroskopische Blättchen und Stäbchen (aus Wasser). F: 194—195° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, löslich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser, sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

b) ***Norpseudotropylamin*** $C_7H_{14}N_2 = HNC_7H_{11} \cdot NH_2$.

Alkalistabiles 3-Amino-tropan, Pseudotropylamin $C_8H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Tropinon-oxim mit Natrium und siedendem Amylalkohol (Willstätter, Müller, *B.* **31**, 1208). Beim Kochen von Tropylamin mit konzentrierter amylalkoholischer Natriumamylat-Lösung (W., M., *B.* **31**, 1213). — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp_{760}: 213° (korr.); Kp_{26}: 107° (korr.); $Kp_{17,5}$: 98° bis 100° (korr.). Mischbar mit Wasser unter Wärmeentwicklung; löslich in Alkohol und Äther. Stark basisch; fällt aus Metallsalz-Lösungen die Metallhydroxyde aus; zieht an der Luft begierig Kohlendioxyd an unter Bildung von Pseudotropylcarbamidsäure. Wird durch Kochen mit Natriumamylat-Lösung nicht verändert. Ist in verdünnter schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig. — $C_8H_{16}N_2 + 2HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, schwer in heißem Alkohol. — $C_8H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Krystallisiert aus Wasser wasserfrei oder mit wechselndem Krystallwassergehalt in Blättchen, Nadeln oder Prismen. F: 223—224° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — $C_8H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Blättchen. Wird bei 105° wasserfrei und ist dann sehr hygroskopisch. F: 257° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_8H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Spieße. F: 236—238° (Zers.). Leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser und in heißem Alkohol.

```
H2C—CH———CH2
 |   N·CH3  CH·NH2
H2C—CH———CH2
```

Pseudotropylcarbamidsäure $C_9H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot NH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pseudotropylamin beim Aufbewahren unter Luftzutritt oder beim Einleiten von Kohlendioxyd in die äther. Lösung (W., M., *B.* **31**, 1209). — Sublimiert in Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 100°.

N-Phenyl-N'-pseudotropyl-thioharnstoff $C_{15}H_{21}N_3S = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pseudotropylamin und Phenylsenföl in Methanol (W., M., *B.* **31**, 1210). — Nadeln und Prismen (aus Essigester). F: 172°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, schwer in kaltem, leicht in heißem Essigester, sehr leicht in Alkohol und Aceton.

Pseudotropyldithiocarbamidsäure $C_9H_{16}N_2S_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Aus Pseudotropylamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol oder Äther (W., M., *B.* **31**, 1210). — Prismen oder Blättchen (aus Wasser). F: 204—205° (Zers.). Löslich in ca. 50 Tln. siedendem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt in wäßr. Lösung mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag, der sich beim Aufkochen nicht verändert.

2. 3-Amino-granatanin, Granatylamin und Pseudogranatylamin $C_8H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C——CH——CH2
 |8   |2    |3
H2C7  9NH  3CH·NH2
 |6   |5    |4
H2C——CH——CH2
```

a) ***Granatylamin*** $C_8H_{16}N_2 = HNC_8H_{13} \cdot NH_2$. *B.* Neben Pseudogranatylamin bei der Reduktion von Granatonin-oxim (Bd. XXI, S. 261) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure bei 50° (Piccinini, Cortese, *G.* **31** I, 566). — $C_8H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Goldgelbe Krystalle. F: 238—239°. Leichter löslich in Wasser als das Chloroaurat des Pseudogranatylamins.

9-Methyl-granatylamin $C_9H_{18}N_2 = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Pseudopelletierin-oxim (Bd. XXI, S. 262) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure bei 50° (Piccinini, Quartaroli, *G.* **29** II, 119). — Farbloses Öl. Siedet bei 235—240°, zuletzt unter geringer Zersetzung; Kp_{60}: 160—170°. Löslich in Wasser. — Absorbiert begierig Kohlendioxyd aus der Luft. Geht bei längerem Kochen mit 30%iger Natronlauge oder mit

amylalkoholischer Natriumamylat-Lösung in 9-Methyl-pseudogranatylamin über. — $C_9H_{18}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Nadeln. F: 226° (geringe Zersetzung). — Chloroplatinat. Goldgelbe Blättchen. F: 260—261° (Zers.). — Pikrat $C_9H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 239—240° (Zers.). Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

N-Phenyl-N'-[9-methyl-granatyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{23}N_3S = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Methyl-granatylamin und Phenylsenföl in Methanol (P., Qu., *G.* **29** II, 120). — Prismen (aus Essigester). F: 132—133°. Löslich in Methanol, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton.

b) ***Pseudogranatylamin*** $C_8H_{16}N_2 = HNC_8H_{13} \cdot NH_2$. *B.* Aus Granatonin-oxim bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol oder, neben Granatylamin, bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure bei 50° (Piccinini, Cortese, *G.* **31** I, 564, 566). — Prismen (aus Petroläther). F: 125°. Hygroskopisch. Zieht an der Luft begierig Kohlendioxyd an. — Chloroaurat. Gelbe Prismen. F: 208° (geringe Zersetzung). Schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Hellorangegelbe Prismen. F: 256°. Schwer löslich in Salzsäure. — Pikrat $C_8H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei 230—247°. Schwer löslich in Alkohol.

9-Methyl-pseudogranatylamin $C_9H_{18}N_2 = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von N-Methyl-granatonin-oxim mit Natrium und siedendem Amylalkohol (Piccinini, Quartaroli, *G.* **29** II, 121). Beim Kochen von 9-Methyl-granatylamin mit 30%iger Natronlauge oder mit amylalkoholischer Natriumamylat-Lösung (P., Qu., *G.* **29** II, 123). — Farbloses Öl. Kp: 232—236°. Löslich in Wasser. Stark alkalisch. Absorbiert Kohlendioxyd unter Bildung einer bei 123° schmelzenden, krystallinen Verbindung. — $C_9H_{18}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 231—232° (geringe Zersetzung). — Chloroplatinat. Nadeln. F: 265° (Zers.). — Pikrat $C_9H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Mikrokrystallinisches Pulver. F: 239—240° (Zers.). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

N-Phenyl-N'-[9-methyl-pseudogranatyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{23}N_3S = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Methyl-pseudogranatylamin und Phenylsenföl in Methanol (P., Qu., *G.* **29** II, 122). — Nadeln (aus Essigester). F: 176°.

Pseudogranatylamin-N.N'-bis-thiocarbonsäureanilid $C_{22}H_{26}N_4S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NC_8H_{13} \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pseudogranatylamin und Phenylsenföl in Alkohol (Piccinini, Cortese, *G.* **31** I, 565). — Farbloses, amorphes Pulver (aus Methanol). F: 216°.

3. Amine $C_9H_{18}N_2$.

1. ***3-[δ-Amino-α-butenyl]-piperidin*** $C_9H_{18}N_2 =$
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$
$H_2C \cdot NH \cdot CH_2$.

3-[δ-Methylamino-α-butenyl]-piperidin (?), Hexahydrometanicotin $C_{10}H_{20}N_2 =$
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$
$H_2C \cdot NH \cdot CH_2$ (?). *B.* Neben Oktahydrometanicotin durch Reduktion von Metanicotin (S. 438) mit Natrium und Alkohol (Maass, Hildebrandt, *B.* **39**, 3698; vgl. M., *B.* **38**, 1831). — Wasserhelles, nach Piperidin riechendes Öl; die Dämpfe riechen stechend; Kp: 248—250°; flüchtig mit Wasserdampf; D_4^{20}: 0,9578; optisch inaktiv; leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (M., H.). — $C_{10}H_{20}N_2 + 2HCl$. Hygroskopisches Öl. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin (M., H.). — $C_{10}H_{20}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Zähes, dunkelrotes Öl. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aceton und Ligroin (M., H.). — $C_{10}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen (aus Wasser). F: 225° (Zers.); leicht löslich in warmem, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin (M., H.).

2. ***4-[β-Amino-äthyl]-3-vinyl-piperidin*** $C_9H_{18}N_2 =$
$H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH \cdot CH:CH_2$
H_2C —— NH —— CH_2.

1-Methyl-[4-β-amino-äthyl]-3-vinyl-piperidin $C_{10}H_{20}N_2 =$
$H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH \cdot CH:CH_2$
H_2C —— $N(CH_3)$ —— CH_2. *B.* Neben anderen Produkten aus dem Oxim des N-Methyl-cinchotoxins (Syst. No. 3571) durch Beckmannsche Umlagerung mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zerlegung des Reaktionsprodukts mit siedender verdünnter

Salzsäure (KOENIGS, BERNHART, IBELE, *B.* **40**, 2876). — Farbloses, schwach basisch riechendes Öl. Kp_{735}: ca. 234°. Mit Wasserdampf flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Entfärbt in eiskalter verdünnter schwefelsaurer Lösung sofort Kaliumpermanganat. — $C_{10}H_{20}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. Krystalle. F: ca. 102°. Leicht löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. Krystallinisch. Zersetzt sich bei 240°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Pikrat. Nadeln oder Tafeln. — Oxalat $C_{10}H_{20}N_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln oder Warzen (aus verd. Alkohol). F: ca. 190° (Aufschäumen). Verliert das Krystallwasser bei 110°; das getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch; es zersetzt sich bei längererem Erhitzen auf 130°. Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform und Aceton. — Neutrales Tartrat. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Alkohol.

3. Monoamine $C_nH_{2n-2}N_2$.

2-Amino-pyrrol $C_4H_6N_2$ = HC——CH / HC·NH·C·NH₂ (ring: $HC{=}CH$ over $HC{=}C(NH_2)$ joined by NH).

2-[Carbäthoxy-amino]-pyrrol, α-Pyrryl-carbamidsäure-äthylester, α-Pyrryl-urethan $C_7H_{10}O_2N_2$ = HC——CH / HC·NH·C·NH·CO_2·C_2H_5 ist desmotrop mit 5-[Carbäthoxy-imino]-Δ^2-pyrrolin, Bd. XXI, S. 254.

4. Monoamine $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. Amine $C_5H_6N_2$.

1. ***2-Amino-pyridin*** bezw. ***α-Pyridon-imid*** $C_5H_6N_2$, Formel I bezw. Formel II. I. (Pyridinring, N, ·NH_2) II. (Ring, N H, :NH) *B.* Aus 2-Chlor-pyridin beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak auf 220° (O. FISCHER, *B.* **32**, 1301). Aus 2-Amino-pyridin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf 310° (PHILIPS, *A.* **288**, 263). Beim Erhitzen von 6-Amino-pyridin-carbonsäure-(3) (MARCKWALD, *B.* **26**, 2189; **27**, 1320). Aus Picolinsäureamid beim Erwärmen mit Kaliumhypobromit-Lösung (H. MEYER, *M.* **15**, 173; CAMPS, *Ar.* **240**, 347). — Blättchen (aus Ligroin). F: 56° (MA.; PH.; FI.; MEY.). Kp: 204° (MA.), 210° (PH.). Ist bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbar (MEY.). Sehr leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln außer Ligroin (MA.); schwer löslich in starken wäßrigen Alkalien (MA., *B.* **27**, 1320). — Liefert in konz. Salzsäure beim Behandeln mit konz. Nitrit-Lösung 2-Chlor-pyridin (MA., *B.* **27**, 1322). Beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung in der Kälte erhält man 2-Oxy-pyridin (C.). Bei der Kondensation mit Salicylaldehyd entsteht 2-Salicylalamino-pyridin (FI.; STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93** [1916], 392; FEIST, *Ar.* **1934**, 106). Mit 4-Nitro-benzaldehyd bildet sich ein bei 148° schmelzendes Produkt (FI.). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung entsteht ein Dibenzoylderivat (S. 429) (MA., *B.* **27**, 1321; vgl. TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, Ж. **53** [1921], 225; *B.* **55** [1922], 998); dasselbe Produkt erhält man beim Zusammenschmelzen mit Benzoesäureanhydrid (C.). 2-Amino-pyridin liefert bei 10-stdg. Kochen mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol N.N'-Di-α-pyridyl-thioharnstoff vom Schmelzpunkt 163°; daneben bilden sich eine Verbindung vom Schmelzpunkt 147° (N.N'-Di-α-pyridyl-thioharnstoff oder vielleicht N.N'-Di-α-pyridyl-isothioharnstoff) (S. 430) sowie Krystalle vom Schmelzpunkt 85° (C.; vgl. FEIST, *Ar.* **1934**, 104, 110; vgl. auch O. FISCHER); FEIST erhielt die bei 147° schmelzende Verbindung auch beim Stehenlassen von 2-Amino-pyridin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in Äther. — 2-Amino-pyridin schmeckt schwach bitter und wirkt anästhesierend (C.). — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle (MA., *B.* **27**, 1321; MEY., *M.* **15**, 175). — $2C_5H_6N_2 + H_2SO_4$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (MA., *B.* **27**, 1321). — $C_5H_6N_2 + HNO_3$. Spieße. Sehr leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol (MA., *B.* **27**, 1321). — Chloroaurat. Granatrote Nadeln. F: 231° (MEY., *M.* **23**, 441). Schwer löslich. — $2C_5H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Säulen. F: 231°; schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser (MA., *B.* **27**, 1321). — $2C_5H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Bräunlichgelbe Krystalle (MEY., *M.* **15**, 175). Triklin (asymmetrisch?) (STENGEL, *M.* **15**, 175, 189; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 668). F: 227—228° (unkorr.) (MEY.). — Pikrat $C_5H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 216—217° (MA., *B.* **27**, 1321). Sehr schwer löslich.

Dibenzoylderivat des 2-Amino-pyridins $C_{19}H_{14}O_2N_2$, Formel I oder II. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, Ж. 53 [1921], 225; B. 55 [1922], 998. — B. Aus 2-Amino-pyridin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MARCKWALD, B. 27, 1321). Aus 2-Amino-pyridin durch Zusammenschmelzen mit Benzoesäureanhydrid (CAMPS, Ar. 240, 350). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol (MA.). Löst sich in starken Säuren unter Zersetzung (MA.; vgl. TSCH., B.).

I. $NC_5H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$ II. $NC_5H_4 : N \cdot CO \cdot C_6H_5$ (am N: $CO \cdot C_6H_5$)

2-Anilino-pyridin $C_{11}H_{10}N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit Anilin-zinkchlorid auf 200° (O. FISCHER, B. 32, 1302). Aus 2-Chlor-pyridin beim Erhitzen mit 2-Amino-benzoesäure oder 4-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180° (F., B. 35, 3675). — Blättchen. F: 108°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin; flüchtig mit Wasserdampf. — Salpetersäure färbt die Lösung in konz. Schwefelsäure schwach gelb (F., B. 32, 1302). — Salze: F., B. 32, 1302. — $C_{11}H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Rötliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 149°. — $2C_{11}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötliches, krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 202°.

2-Anilino-pyridin-hydroxymethylat $C_{12}H_{14}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. — Salze vgl. unter N-Methyl-α-pyridon-anil $CH_3 \cdot NC_5H_4 : N \cdot C_6H_5$ (Bd. XXI, S. 269).

2-α-Naphthylamino-pyridin $C_{15}H_{12}N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit α-Naphthylamin und Zinkchlorid auf 200° (O. FISCHER, B. 35, 3675). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in Wasser. — Die bläuliche Lösung in konz. Schwefelsäure wird bald schmutziggelb, auf Zusatz von Salpetersäure grün.

2-β-Naphthylamino-pyridin $C_{15}H_{12}N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Aus 2-Chlor-pyridin beim Erhitzen mit β-Naphthylamin (O. FISCHER, B. 35, 3675). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 133°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe; bei Zusatz von Salpetersäure wird die Lösung rot.

2-o-Anisidino-pyridin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit o-Anisidin und Zinkchlorid auf 220—230° (O. FISCHER, B. 35, 3675). — Tafeln (aus Ligroin). F: 63—64°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

2-p-Anisidino-pyridin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit p-Anisidin und Zinkchlorid auf 220—230° (O. FISCHER, B. 35, 3674). — Blättchen (aus Ligroin). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in Wasser. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Hydrochlorid. Krystalle. — $C_{12}H_{12}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Rote Prismen (aus verd. Alkohol). F: 150°. — $2C_{12}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystalliner Niederschlag. F: 188°.

2-p-Phenetidino-pyridin $C_{13}H_{14}ON_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit p-Phenetidin und Zinkchlorid auf 220—230° (O. FISCHER, B. 35, 3675). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

2-Salicylalamino-pyridin $C_{12}H_{10}ON_2 = NC_5H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus 2-Amino-pyridin und Salicylaldehyd (O. FISCHER, B. 32, 1301; STEINHÄUSER, DIEPOLDER, J. pr. [2] 93 [1916], 392; FEIST, Ar. 272 [1934], 106). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 65° (FEI.), 66—67° (ST., D.), 69° (FI.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser (FEI.).

2-Acetamino-pyridin $C_7H_8ON_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 2-Amino-pyridin beim Kochen mit Acetanhydrid (CAMPS, Ar. 240, 349). — Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 71°. Leicht löslich in Wasser und den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Schmeckt bitter und wirkt anästhesierend.

α-Pyridyl-carbamidsäure-äthylester, α-Pyridyl-urethan $C_8H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 2-Amino-pyridin und Chlorameisensäureäthylester in Äther (CAMPS, Ar. 240, 350). — Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther), Nadeln (aus Wasser). F: 105°. — Liefert beim Erhitzen mit Anilin N-Phenyl-N'-α-pyridyl-harnstoff.

α-Pyridyl-harnstoff $C_6H_7ON_3 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Kochen von salzsaurem 2-Amino-pyridin mit Kaliumcyanat in konzentrierter wäßriger Lösung (O. FISCHER, B. 32, 1301). — Prismen (aus Alkohol). F: 195°.

N-Phenyl-N'-α-pyridyl-harnstoff $C_{12}H_{11}ON_3 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Pyridyl-urethan mit Anilin (CAMPS, *Ar.* **240**, 351). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°.

N.N'-Di-α-pyridyl-harnstoff $C_{11}H_{10}ON_4 = (NC_5H_4 \cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-pyridin mit α-Pyridyl-urethan (CAMPS, *Ar.* **240**, 350). Neben α-Pyridyl-urethan beim Behandeln von 2-Amino-pyridin mit Chlorameisensäureäthylester (C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

N-Phenyl-N'-α-pyridyl-thioharnstoff $C_{12}H_{11}N_3S = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-pyridin und Phenylsenföl beim Erhitzen für sich (CAMPS, *Ar.* **240**, 351) oder beim Kochen in Alkohol (MARCKWALD, *B.* **27**, 1322). — Tafeln (aus Alkohol). F: 168° (M.), 171° (C.). Schwer löslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig (M.).

N.N'-Di-α-pyridyl-thioharnstoff $C_{11}H_{10}N_4S = (NC_5H_4 \cdot NH)_2CS$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) und einem bei 85° schmelzenden Produkt beim Kochen von 2-Amino-pyridin mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (CAMPS, *Ar.* **240**, 351; FEIST, *Ar.* **272** [1934], 110). Bei kurzem Erhitzen der niedrigerschmelzenden Form mit schwachen Säuren (FEI.). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 163° (C.; FEI.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Benzol und Äther (C.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 2-Amino-pyridin, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd (C.).

b) Niedrigerschmelzende Form [vielleicht N.N'-Di-α-pyridyl-isothioharnstoff $(NC_5H_4 \cdot N:)(NC_5H_4 \cdot NH)C \cdot SH$]. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-pyridin mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (O. FISCHER, *B.* **32**, 1301; CAMPS, *Ar.* **240**, 351; vgl. FEIST, *Ar.* **272** [1934], 104). Bei längerer Einw. von überschüssigem Schwefelkohlenstoff auf 2-Amino-pyridin in Äther (FEI.). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 147° (C.; FI.; FEI.). — Lagert sich bei kurzem Erhitzen mit schwachen Säuren in die höherschmelzende Form um (FEI.).

N.N'-Di-α-pyridyl-o-phenylendiamin $C_{16}H_{14}N_4 = (NC_5H_4 \cdot NH)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2-Chlor-pyridin beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin und Zinkchlorid unter Druck auf 200° (O. FISCHER, *B.* **35**, 3675). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Färbt sich leicht rosa. F: 166° bis 167°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin und Wasser. — Wird beim Behandeln mit Quecksilberchlorid violett. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Zufügen von Salpetersäure braunrot. — $C_{16}H_{14}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes, krystallines Pulver (aus verd. Alkohol).

N.N'-Di-α-pyridyl-m-phenylendiamin $C_{16}H_{14}N_4 = (NC_5H_4 \cdot NH)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit m-Phenylendiamin und Zinkchlorid auf 200° (O. FISCHER, *B.* **35**, 3676). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°.

N.N'-Di-α-pyridyl-p-phenylendiamin $C_{16}H_{14}N_4 = (NC_5H_4 \cdot NH)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit p-Phenylendiamin und Zinkchlorid auf 200° (O. FISCHER, *B.* **35**, 3676). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Färbt sich leicht violett. F: 200—201°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bläulichgrün und wird auf Zusatz von Salpetersäure blutrot. — $C_{16}H_{14}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe, krystalline Flocken (aus Alkohol).

2-Phenylnitrosamino-pyridin, Phenyl-α-pyridyl-nitrosamin $C_{11}H_9ON_3 = NC_5H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Anilino-pyridin beim Behandeln mit Nitrit in essigsaurer Lösung (O. FISCHER, *B.* **32**, 1302). — Hellgelbe Prismen. F: 102°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; löslich in verd. Salzsäure.

N.N'-Dinitroso-N.N'-di-α-pyridyl-o-phenylendiamin, o-Phenylen-bis-[α-pyridyl-nitrosamin] $C_{16}H_{12}O_2N_6 = [NC_5H_4 \cdot N(NO)]_2C_6H_4$. *B.* Aus N.N'-Di-α-pyridyl-o-phenylendiamin in Eisessig bei Zusatz einer wäßr. Natriumnitrit-Lösung unter Kühlung (O. FISCHER, *B.* **35**, 3676). — Hellgelbe Prismen. F: 136°.

3.5-Dichlor-2-amino-pyridin $C_5H_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.5-Trichlor-pyridin mit einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 180° (SELL, *Soc.* **93**, 2002). Aus 3.5-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(2)-amid beim Behandeln mit Brom und Natronlauge (S.). — Prismen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Nitrosylschwefelsäure und Schwefelsäure und Kochen der mit Wasser verd. Lösung 3.5-Dichlor-2-oxy-pyridin. — $2C_5H_4N_2Cl_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Prismen.

(Formel: Pyridinring mit Cl, Cl, N, NH_2)

3.4.5-Trichlor-2-amino-pyridin $C_5H_3N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SELL, DOOTSON, *Soc.* **77**, 771. — *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen durch wochenlanges Einleiten von Chlor in mit Chlorwasserstoff gesättigtes Pyridin bei 115—120° und folgende Destillation mit Soda-Lösung (S., D., *Soc.* **75**, 982). Aus der Verbindung $C_{10}HON_2Cl_9$ (Bd. XX, S. 210) beim Behandeln mit überschüssiger 10%iger Natronlauge und folgenden Destillieren mit Wasserdampf oder beim Erwärmen mit 80%iger Schwefelsäure, im letzten Fall neben der Verbindung $C_{10}HO_2N_2Cl_7$ (Bd. XX, S. 211), (S., D., *Soc.* **79**, 903). Aus 3.4.5-Trichlor-pyridin-carbonsäure-(2)-amid beim Behandeln mit Brom und Kalilauge (S., *Soc.* **87**, 804). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161° (unkorr.) (S.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (S., D., *Soc.* **75**, 982). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 220—225° 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-pyridin (S., D., *Soc.* **77**, 773). Beim Behandeln mit Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit erhält man 3.4.5-Trichlor-2-oxy-pyridin (S., D., *Soc.* **77**, 773). — $2C_5H_3N_2Cl_3+2HCl+PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (S., D., *Soc.* **75**, 983).

3.5.6-Trichlor-2-amino-pyridin $C_5H_3N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SELL, DOOTSON, *Soc.* **77**, 772. — *B.* Aus Tetrachlorisonicotinsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak auf 150—160° (S., D., *Soc.* **71**, 1083). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther). F: 158—160°; leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Aceton und heißem Eisessig, mäßig löslich in Äther, sehr schwer in Wasser (S., D., *Soc.* **71**, 1083). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid im Rohr auf 220—225° 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-pyridin (S., D., *Soc.* **77**, 774).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-pyridin $C_5H_2N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.3.5.6-Tetrachlor-4-amino-pyridin aus Pentachlorpyridin beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100—110° (SELL, DOOTSON, *Soc.* **73**, 780). Aus 3.4.5-Trichlor-2-amino-pyridin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 220—225° (S., D., *Soc.* **77**, 773). Aus 3.5.6-Trichlor-2-amino-pyridin beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid im Rohr auf 220—225° (S., D., *Soc.* **77**, 774). Aus β-Oxy-glutarsäurediamid beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen der erhaltenen, bei 143—144° (unkorr.) schmelzenden Verbindung mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 220—230° (S., D., *Soc.* **77**, 235). Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-amino-pyridin-carbonsäure-(4) mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 210—220° (S., D., *Soc.* **77**, 236). Aus 6-Amino-2-oxy-pyridin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 230—240° (S., D., *Soc.* **77**, 237). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 174—175° (unkorr.) (S., D., *Soc.* **73**, 781). Löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in siedendem Wasser (S., D., *Soc.* **73**, 781). Absorptionsspektrum: PURVIS, *C.* **1909** I, 765; *Soc.* **95**, 296.

5-Brom-2-amino-pyridin $C_5H_5N_2Br$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50** [1920], 483; *C.* **1923** III, 1021. — *B.* Neben anderen Produkten aus Picolinsäureamid beim Behandeln mit Brom und Kalilauge (CAMPS, *Ar.* **240**, 348). — Krystalle (aus Benzol). F: 137° (C.; TSCH., TJA.).

3.5-Dibrom-2-amino-pyridin $C_5H_4N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. **50** [1920], 483; *C.* **1923** III, 1021. — *B.* Neben anderen Produkten aus Picolinsäureamid beim Behandeln mit Brom und Kalilauge (CAMPS, *Ar.* **240**, 349). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106—107° (C.; vgl. TSCH., TJA.), 105° (TSCH., TJA.).

2. ***3-Amino-pyridin*** $C_5H_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Nicotinsäureamid beim Erwärmen mit alkal. Kaliumhypobromit-Lösung auf 70°, neben anderen Produkten (POLLAK, *M.* **16**, 54; CAMPS, *Ar.* **240**, 354; PHILIPS, *Ch. Z.* **18**, 642; *A.* **288**, 263). Aus β-Pyridyl-urethan (S. 432) beim Kochen mit rauchender Salzsäure (CURTIUS, MOHR, *B.* **31**, 2494). Aus N.N'-Di-β-pyridyl-harnstoff (S. 432) beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 125° (CU., M.). Aus dem Hydrochlorid der 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen auf 250° (BLUMENFELD, *M.* **16**, 707; vgl. GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2833), ferner aus 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig und Acetanhydrid (B.) sowie bei der Destillation mit Kalk (G., Co.). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 65° (PH., *A.* **288**, 264), 64° (unkorr.) (Po.; CA.). Kp: 250—252° (Po.), 251° (CA.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin; ziemlich hygroskopisch (Po.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrit in schwefelsaurer

Lösung und folgenden Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ca. 100° 3-Oxy-pyridin (Po.; Ca.). Bei der Destillation mit Schleimsäure entsteht N-β-Pyridyl-pyrrol (Pictet, Crépieux, *B.* **28**, 1907; Pi., *C. r.* **137**, 860). — Das Hydrochlorid färbt einen Fichtenspan orangegelb (Pi., Cr.). — $C_5H_6N_2 + 2HCl$. Hygroskopische Tafeln. F: 175° (unkorr.; teilweise Zersetzung) (Po.; B.), 173,5—174,5° (Cu., M.). — $C_5H_6N_2 + HCl + AuCl_3$. Dunkelrote Krystalle. F: 218° (unkorr.) (Po.; B.), 223° (G., Co.). Krystallographische Untersuchung: Heberdey, *M.* **16**, 708. — $2C_5H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen oder Tafeln. F: 223° (Zers.) (Cu., M.), 225° (Zers.) (Po.; B.). Spaltet an der Luft Chlorwasserstoff ab (Cu., M.). — $2C_5H_6N_2 + 4HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln. F: 239° (Zers.) (Cu., M.).

3-[Pyrryl-(1)]-pyridin, N-β-Pyridyl-pyrrol $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches von 3-Amino-pyridin und Schleimsäure (Pictet, Crépieux, *B.* **28**, 1907; P., *C. r.* **137**, 860). — Hellgelbe Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —10°. Kp_{730}: 250,5—251°. D_4^{14}: 1,1044. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in 2-β-Pyridyl-pyrrol über (Syst. No. 3481). Bei Einw. von Methyljodid entsteht ein bei 241° schmelzendes Jodmethylat (Nadeln aus Alkohol; leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol). — Färbt in alkoh. Lösung einen Fichtenspan blau. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 189°. — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Tafeln. F: 190° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 178°.

3-Acetamino-pyridin $C_7H_8ON_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-pyridin beim Behandeln mit Acetanhydrid (Camps, *Ar.* **240**, 355; Pictet, Crépieux, *B.* **28**, 1908). — Blättchen (aus Benzol oder Chloroform + Ligroin). F: 131° (P., Cr.), 133° (Ca.). Kp: 326° bis 327° (P., Cr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (Ca.; P., Cr.). — Das Hydrochlorid färbt in wäßr. Lösung einen Fichtenspan orangegelb (P., Cr.).

β-Pyridyl-carbamidsäure-äthylester, β-Pyridyl-urethan $C_8H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Amino-pyridin beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (Camps, *Ar.* **240**, 355). Beim Kochen von Nicotinsäureazid in Äther mit Alkohol (Curtius, Mohr, *B.* **31**, 2494). — Nadeln (aus Ligroin oder Benzol + Ligroin). F: 86—87° (Cu., M.), 90° (Ca.). Krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen Nadeln (Ca.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser (Cu., M.). — Liefert beim Kochen mit rauchender Salzsäure 3-Amino-pyridin (Cu., M.).

N.N'-Di-β-pyridyl-harnstoff $C_{11}H_{10}ON_4 = (NC_5H_4 \cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von β-Pyridyl-urethan mit 3-Amino-pyridin (Camps, *Ar.* **240**, 356). Beim Erwärmen von Nicotinsäureazid mit Wasser (Curtius, Mohr, *B.* **31**, 2494). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus absol. Alkohol). F: 217° (Zers.) (Cu., M.), 225° (Zers.) (Ca.). Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln (Cu., M.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 125° 3-Amino-pyridin (Cu., M.).

N-Phenyl-N'-β-pyridyl-thioharnstoff $C_{12}H_{11}N_3S = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 3-Amino-pyridin mit Phenylsenföl (Camps, *Ar.* **240**, 356). — Blättchen (aus Alkohol). F: 164°.

6-Chlor-3-amino-pyridin $C_5H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-nicotinsäureamid beim Erwärmen mit einer Lösung von Brom in Kalilauge auf 70°, Versetzen der abgekühlten Reaktionsmischung mit Essigsäure und darauf mit Alkalilauge (Mills, Widdows, *Soc.* **93**, 1379). — Krystalle (aus Toluol). F: 82—83,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser und Benzol. — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln der Diazo-Lösung mit β-Naphthol einen roten Farbstoff. Beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 120—125° entsteht 5-Amino-2-oxy-pyridin. Beim Behandeln mit Nitrosobenzol in Eisessig erhält man 6-Chlor-3-benzolazo-pyridin.

2.6 (oder 4.6)-Dibrom-3-amino-pyridin $C_5H_4N_2Br_2$, Formel I oder II. *B.* Neben 3-Amino-pyridin beim Erwärmen von Nicotinsäureamid mit Brom und Kalilauge auf 70° (Camps, *Ar.* **240**, 354). — Rötliche Prismen (aus Benzol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. **4-Amino-pyridin**[1]) bezw. **γ-Pyridon-imid** $C_5H_6N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 4-Amino-pyridin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen (Kirpal, *M.* **23**, 244). Aus Isonicotinsäureamid beim Erwärmen mit Brom und Kalilauge auf 70° (Camps, *Ar.* **240**, 362). — Nadeln (aus Benzol). F: 154—155° (K.), 158° (C.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol und Äther, sehr schwer in Ligroin (C.). — Beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol erhält man γ-Pyridyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (?) (s. u.) neben goldgelben Krystallen, die bei 152° unter Zersetzung schmelzen (C.).

4-Anilino-pyridin-hydroxymethylat $C_{12}H_{14}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. — Salze vgl. unter N-Methyl-γ-pyridon-anil $CH_3 \cdot NC_5H_4 : N \cdot C_6H_5$ (Bd. XXI, S. 270).

4-Acetamino-pyridin $C_7H_8ON_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-pyridin beim Behandeln mit Acetanhydrid (Camps, *Ar.* **240**, 363). — Krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen Nadeln, die bei 124° unter Aufschäumen schmelzen. Die bei 110° getrocknete Substanz schmilzt ebenso wie die aus Chloroform umkrystallisierte bei 150°. Die wasserfreie Verbindung löst sich leicht, die wasserhaltige ziemlich schwer in Benzol.

γ-Pyridyl-carbamidsäure-äthylester, γ-Pyridyl-urethan $C_8H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-pyridin und Chlorameisensäureäthylester in Äther (Camps, *Ar.* **240**, 364). — Wasserhaltige, leicht verwitternde Nadeln (aus Wasser); Nadeln (aus Benzol), die bei 129° schmelzen. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, Ligroin und Wasser.

N.N'-Di-γ-pyridyl-harnstoff $C_{11}H_{10}ON_4 = (NC_5H_4 \cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von γ-Pyridyl-urethan mit 4-Amino-pyridin (Camps, *Ar.* **240**, 364). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 208° (Zers.).

γ-Pyridyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester (?) $C_8H_{10}ON_2S = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Beim Kochen von 4-Amino-pyridin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol (Camps, *Ar.* **240**, 365). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 92—93°; Nadeln (aus verd. Alkohol) vom Schmelzpunkt 110°; benzolhaltige Nadeln (aus Benzol), die leicht unter Benzolverlust verwittern.

N-Phenyl-N'-γ-pyridyl-thioharnstoff $C_{12}H_{11}N_3S = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 4-Amino-pyridin mit Phenylsenföl (Camps, *Ar.* **240**, 364). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148°.

2.3.5-Trichlor-4-amino-pyridin $C_5H_3N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin beim Erwärmen mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak auf 130—140° (Sell, Dootson, *Soc.* **77**, 3). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153—153,5° (unkorr.). Flüchtig mit Wasserdampf. Sublimiert beim Erhitzen. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Mäßig löslich in verd. Mineralsäuren. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 213—214° (unkorr.). — $2C_5H_3N_2Cl_3 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Goldgelbe Nadeln.

2.3.6-Trichlor-4-amino-pyridin $C_5H_3N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Sell, Dootson, *Soc.* **77**, 2. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Glutazin (S. 511) mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (Stokes, v. Pechmann, *B.* **19**, 2711) — Nadeln (aus Wasser). F: 157,5°; sublimiert unzersetzt; sehr leicht löslich in Alkohol; leicht löslich in verd. Salzsäure (St., v. P.). — Die verd. Lösung liefert beim Behandeln mit Bromwasser eine aus Alkohol in Nadeln krystallisierende, sublimierbare Verbindung vom Schmelzpunkt 223° (unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien) (St., v. P.).

2.3.5.6-Tetrachlor-4-amino-pyridin $C_5H_2N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pentachlorpyridin beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° bis 110° (Sell, Dootson, *Soc.* **73**, 780). Aus 2.3.5-Trichlor-4-amino-pyridin beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid im Rohr auf 220° bis 230° (Sell, D., *Soc.* **77**, 4). Beim Erhitzen von 3.5.6-Trichlor-4-amino-2-oxy-pyridin mit Phosphorpentachlorid auf 150° (Stokes, v. Pechmann, *B.* **19**, 2712). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Glutazin (S. 511) mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart

[1]) Die Salze, die Blumenfeld (*M.* **16**, 718) beschreibt, leiten sich nicht vom 4-Amino-pyridin ab (Koenigs, Kinne, Weiss, *B.* **57** [1924], 1175).

von Phosphoroxychlorid (St., v. P., *B.* **19**, 2711, 2713). — Blättchen oder Würfel (aus Alkohol). F: 212° (St., v. P.), 214—215° (unkorr.) (Sell, D., *Soc.* **77**, 4). Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (Sell, D., *Soc.* **73**, 781; St., v. P.). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien, löslich in konz. Schwefelsäure (St., v. P.). Absorptionsspektrum: Purvis, *C.* **1909** I, 765; *Soc.* **95**, 296. — Einw. von Jodwasserstoffsäure bei 200° und von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 300—350°: St., v. P. Liefert beim Kochen mit überschüssigem Natriumäthylat in Alkohol 3.5.6-Trichlor-4-amino-2-äthoxy-pyridin (St., v. P.; Sell, D., *Soc.* **77**, 4). Beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumäthylat und Alkohol auf 190° erhält man 3.5-Dichlor-4-amino-2-oxy-6-äthoxy-pyridin und 3.5-Dichlor-4-amino-2.6-diäthoxy-pyridin (St., v. P.).

3.5-Dibrom-4-amino-pyridin $C_5H_4N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Dohrn, Diedrich, *A.* **494** [1932], 301; den Hertog, Wibaut, *R.* **51** [1932], 944, 948. — *B.* Beim Zufügen von Brom zu der siedenden wäßrigen Lösung von Pyridin-sulfonsäure-(3) (O. Fischer, Riemerschmid, *B.* **16**, 1184). Neben 4-Amino-pyridin aus Isonicotinsäureamid beim Erwärmen mit Brom und Kalilauge auf 70° (Camps, *Ar.* **240**, 362). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 164—165° (F., R.), 167° (C.). Sublimiert langsam bei 80° (F., R.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und kaltem Wasser (F., R.). — Chloroplatinat. Rotgelbe Nadeln (F., R.).

2. Amine $C_7H_{10}N_2$.

1. *2-[β-Amino-äthyl]-pyridin* $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben β.β'-Di-α-pyridyl-diäthylamin aus 2-[β-Brom-äthyl]-pyridin beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 125° (Löffler, *B.* **37**, 170). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 92—93°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, löslich in Äther. — Bildet mit Salzsäure Nebel. — $C_7H_{10}N_2 + HBr$. Blättchen (aus Alkohol). F: 129°. Hygroskopisch; leicht löslich in Alkohol. — $C_7H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht bei 110°. F: 232—233° (Zers.). — Pikrat $C_7H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215—216°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

2-[β-Methylamino-äthyl]-pyridin $C_8H_{12}N_2 = NC_5H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[β-Brom-äthyl]-pyridin beim Erhitzen mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° (Löffler, *B.* **37**, 169). — Flüssigkeit. Kp_{30}: 113—114°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung ein öliges Nitrosoderivat. — $C_8H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 205° (Zers.). — $C_8H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Krystalle. — Pikrate: $C_8H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 137—138°. — $C_8H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther.

2-[β-Diäthylamino-äthyl]-pyridin $C_{11}H_{18}N_2 = NC_5H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-[β-Brom-äthyl]-pyridin beim Erhitzen mit alkoh. Diäthylamin im Rohr auf 100° (Löffler, *B.* **37**, 167). — Flüssigkeit von nicotinartigem Geruch. Kp_{13}: 115—116°; Kp: 229—232° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther. — Hydrochlorid. Zerfließliches Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 172—173°. — $C_{11}H_{18}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 184°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 103—104°. — $C_{11}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. F: 226° (Zers.). — Pikrate: $C_{11}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. F: 96—97°. — $C_{11}H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. F: 163—164°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

2-[β-(α-Pipecolino)-äthyl]-pyridin, N-[β-(α-Pyridyl)-äthyl]-α-pipecolin $C_{13}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[β-Brom-äthyl]-pyridin mit dl-α-Pipecolin in Alkohol auf 100° (Löffler, Kirschner, *B.* **38**, 3329). — Dickflüssiges Öl. Kp_{15}: 152°. D^{15}: 1,0105. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark basisch. — $C_{13}H_{20}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 175°. — $C_{13}H_{20}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 190° (Zers.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 118°. — $C_{13}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Lichtgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 230—232°. — Pikrat. F: 131—132°.

2-[β-Acetamino-äthyl]-pyridin $C_9H_{12}ON_2 = NC_5H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[β-Amino-äthyl]-pyridin beim Behandeln mit Acetanhydrid (Löffler, *B.* **37**, 172). — Öl. Kp: 175°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Bis-[β-(α-pyridyl)-äthyl]-amin, β.β'-Di-α-pyridyl-diäthylamin $C_{14}H_{17}N_3 = [NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2NH$. *B.* Neben 2-[β-Amino-äthyl]-pyridin aus 2-[β-Brom-äthyl]-pyridin beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 125° (LÖFFLER, *B.* **37**, 170, 172). — Gelbliche, dicke Flüssigkeit. Kp_8: 192°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, mäßig löslich in Äther. — Bildet mit Salzsäure Nebel. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Blättchen (aus Wasser). F: 121—122°. — $2C_{14}H_{17}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in siedendem Wassser. — Pikrat $C_{14}H_{17}N_3 + 3C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182—183°.

N-Nitroso-{bis-[β-(α-pyridyl)-äthyl]-amin}, Bis-[β-(α-pyridyl)-äthyl]-nitrosamin $C_{14}H_{16}ON_4 = [NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2N \cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf β.β'-Di-α-pyridyl-diäthylamin in salzsaurer Lösung (LÖFFLER, *B.* **37**, 173). — Öl. — $C_{14}H_{16}ON_4 + HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln.

2. ***4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin, γ-Amino-α.α'-lutidin*** $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) beim Erhitzen (MARCKWALD, *B.* **27**, 1325). — Nadeln (aus Wasser). F: 186°. Kp: 246°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und in kaltem Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol α.α'-Lupetidin (Bd. XX, S. 108) und 4-Amino-2.6-dimethyl-piperidin (S. 420). Bei Einw. von salpetriger Säure in salzsaurer Lösung entsteht 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin. Diazotiert man in konz. Schwefelsäure und gießt das Reaktionsgemisch in absol. Alkohol, so erhält man 4-Äthoxy-2.6-dimethyl-pyridin. — $C_7H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol. — $2C_7H_{10}N_2 + H_2SO_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $2C_7H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen. Zersetzt sich gegen 250°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser. — Pikrat $C_7H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 194—195°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

NH_2
$CH_3 \cdot$ N $\cdot CH_3$

4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin $C_{13}H_{14}N_2 = NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 195° (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20**, 165). Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 180° (MICHAELIS, HANISCH, *B.* **35**, 3158). Beim Erhitzen von 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin mit Phenylisocyanat in Benzol auf 150° (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 274). Aus dem Hydrojodid des 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-anils (Bd. XXI, S. 275) beim Erhitzen (MI., HILLMANN, *A.* **354**, 95). — Krystalle (aus Benzol). F: 150° (C., E.; MI., HA.; MI., HI.). Kp: 335—338° (C., E.). Leicht löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in verd. Säuren (C., E.). — Liefert bei Einw. von Methyljodid das Hydrojodid des 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-anils (MI., HI.). — Beim Zufügen von wenig Salpetersäure zu der Lösung in konz. Schwefelsäure tritt eine blutrote Färbung auf (C., E.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 265° (MI., HA.). — Chloroplatinat. Hellgelbe Nadeln. F: 209° (Zers.) (C., E.).

4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin-hydroxymethylat $C_{14}H_{18}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, ist bei 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-anil (Bd. XXI, S. 275) als Hydrat abgehandelt. — Salze s. ebenfalls bei 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-anil.

4-Methylanilino-2.6-dimethyl-pyridin $C_{14}H_{16}N_2 = NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methylanilino-1.2.6-trimethyl-pyridiniumchlorid beim Erhitzen im Vakuum (MICHAELIS, HILLMANN, *A.* **354**, 99). — Öl. Kp: 263—265°. Geht beim Zusatz von Wasser sowie beim Aufbewahren an der Luft in das Hydrat $C_{14}H_{16}N_2 + H_2O$ über. Das Hydrat bildet eine krystalline Masse vom Schmelzpunkt 75°; es ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser, unlöslich in Äther; es reagiert stark alkalisch; im Exsiccator verflüssigt es sich unter Abspaltung von Wasser. — $C_{14}H_{16}N_2 + HCl + H_2O$. F: 214°. — $C_{14}H_{16}N_2 + HCl + AuCl_3$. Rötliche Krystalle. F: 118°. — $C_{14}H_{16}N_2 + HgCl_2$. Plättchen (aus Wasser). F: 126°. — $2C_{14}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 208°. — Rhodanid $C_{14}H_{16}N_2 + HCNS$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 145°. — Pikrat $C_{14}H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$.

4-Methylanilino-2.6-dimethyl-pyridin-hydroxymethylat, 4-Methylanilino-1.2.6-trimethyl-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{20}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus dem Hydrat des 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-anils (Bd. XXI, S. 275) beim Kochen mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, HILLMANN, *A.* **354**, 98). — Beim Erhitzen des Chlorids im Vakuum erhält man 4-Methylanilino-2.6-dimethyl-pyridin. — Chlorid. Krystalline hygroskopische Masse. — Jodid $C_{15}H_{19}N_2 \cdot I$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

4-Acetamino-2.6-dimethyl-pyridin $C_9H_{12}ON_2 = NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin beim Erwärmen mit Acetanhydrid (MARCKWALD, *B.* **27**, 1326). — Krystalle; F: 113°. Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser); F: 78°. Die wasserhaltige Substanz spaltet einen Teil des Wassers im Exsiccator ab und verwandelt sich in einen Sirup, der bei längerem Erhitzen auf 150° das wasserfreie Produkt liefert. — $2C_9H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 235° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_9H_{12}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 97—98°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3-Brom-4-amino-2.6-dimethyl-pyridin $C_7H_9N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer salzsauren Lösung von 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin mit 1 Mol Brom in Wasser (MARCKWALD, *B.* **27**, 1331). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 89°. Schmilzt wasserfrei bei 129°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und heißem Wasser. — $C_7H_9N_2Br + HCl$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_7H_9N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 220°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_7H_9N_2Br + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 197—198°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

3.5-Dibrom-4-amino-2.6-dimethyl-pyridin $C_7H_8N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Behandeln von 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) oder 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin mit überschüssigem Bromwasser in siedender wäßriger Lösung; das Perbromid (s. u.) erhält man beim Zusatz von überschüssigem Bromwasser zu einer wäßrigen oder salzsauren Lösung von 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin in der Kälte (MARCKWALD, *B.* **27**, 1332, 1333). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Zersetzen des Reaktionsprodukts durch Wasser 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin. — $C_7H_8N_2Br_2 + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_7H_8N_2Br_2 + HBr$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_8N_2Br_2 + HBr + 2Br$. Orangegelbe Nadeln. F: 193°. Geht beim Kochen mit Wasser in das Hydrobromid (s. o.) über. — $2C_7H_8N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangefarbene Nadeln. Ist bei 270° noch nicht geschmolzen. Fast unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_7H_8N_2Br_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle. F: ca. 255° (Zers.). Sehr schwer löslich.

3. Amine $C_8H_{12}N_2$.

1. ***2-[β-Amino-propyl]-pyridin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[β-Brom-propyl]-pyridin beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 125° (LÖFFLER, KIRSCHNER, *B.* **38**, 3334). — Öl. Kp_{12}: 103—104°. D^{15}: 1,004. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Wasser. — $C_8H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Blätter. F: 216° (Zers.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: 122°. — $C_8H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Wasser). F: 239° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 210—211°.

2-[β-Äthylamino-propyl]-pyridin $C_{10}H_{16}N_2 = NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-[β-Brom-propyl]-pyridin beim Erhitzen mit Äthylamin in Alkohol im Rohr auf 125° (LÖFFLER, KIRSCHNER, *B.* **38**, 3333). — Hygroskopische Flüssigkeit. Kp_{12}: 108—109°. D: 0,953. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung ein öliges, in Äther leicht lösliches Nitrosamin, dessen Chloroplatinat aus Wasser in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 198° krystallisiert. — $C_{10}H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 204°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Tafeln. F: 146°. — Chloroplatinat. Granatrote Prismen (aus Wasser). F: 225° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: 178°.

2-[β-Diäthylamino-propyl]-pyridin $C_{12}H_{20}N_2 = NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-[β-Brom-propyl]-pyridin beim Erhitzen mit Diäthylamin und Alkohol im Rohr auf 120—125° (LÖFFLER, KIRSCHNER, *B.* **38**, 3332). — Gelbliches, dickflüssiges Öl. Zeigt Fischgeruch. Kp_{12}: 122°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — Chloroaurat. Hellgelbe Nadeln. F: 160°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 110°. — $C_{12}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 190°. — Pikrat $C_{12}H_{20}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 108°.

2. ***5¹-Amino-2-methyl-5-äthyl-pyridin, 2-Methyl-5-[α-amino-äthyl]-pyridin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

2-Methyl-5-[α-methylamino-äthyl]-pyridin $C_9H_{14}N_2 = NC_5H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-5-[α-brom-äthyl]-pyridin beim Erhitzen mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° (KNUDSEN, *B.* **28**, 1760). — Flüssigkeit von stechendem Geruch.

Kp: 223—225°. Leicht löslich in Wasser. — Physiologisch dem Nicotin sehr ähnlich (Fröhner). — $C_9H_{14}N_2+2HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 177°. — $C_9H_{14}N_2+2HCl+PtCl_4$. Prismen. F: 243°.

2-Methyl-5-[α-dimethylamino-äthyl]-pyridin $C_{10}H_{16}N_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben α-Picolin-β'-[α-acrylsäure] bei schwachem Erwärmen von α-Picolin-β'-[α-brom-α-propionsäure] mit Dimethylamin-Lösung (Knudsen, *B.* **28**, 1771). — Flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{10}H_{16}N_2+2HCl+2AuCl_3$. Gelbe Stäbchen. F: 168°.

2-Methyl-5-[α-anilino-äthyl]-pyridin $C_{14}H_{16}N_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-5-[α-brom-äthyl]-pyridin beim Kochen mit Anilin in Alkohol (Knudsen, *B.* **28**, 1761). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 145—146° (unkorr.). — $C_{14}H_{16}N_2+2HCl+H_2O$. Nadeln. F: 201—202°. — $C_{14}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Prismen. Verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen.

2-Methyl-5-[α-piperidino-äthyl]-pyridin $C_{13}H_{20}N_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot N{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH_2$. *B.* Aus 2-Methyl-5-[α-brom-äthyl]-pyridin beim Erhitzen mit Piperidin in Alkohol auf dem Wasserbad (Knudsen, Wolffenstein, *B.* **28**, 2275). — Kp_{759}: 279—282°. — $C_{13}H_{20}N_2+2HCl$. Sublimierbar.

2-Methyl-5-[α-coniino-äthyl]-pyridin, N-[α-{6-Methyl-pyridyl-(3)}-äthyl]-coniin $C_{16}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-5-[α-brom-äthyl]-pyridin beim Behandeln mit Coniin (Bd. XX, S. 110) (Knudsen, Wolffenstein, *B.* **28**, 2276). — $C_{16}H_{26}N_2+2HCl+PtCl_4$. Rote Prismen. F: 244—245° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

$H_2C{<}{CH_2\text{———}CH_2 \atop CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)}{>}N\cdot CH(CH_3)\cdot C_5H_3N\cdot CH_3$

2-Methyl-5-[α-acetylanilino-äthyl]-pyridin $C_{16}H_{18}ON_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-5-[α-anilino-äthyl]-pyridin beim Kochen mit Acetanhydrid (Knudsen, *B.* **28**, 1761). — Krystalle. F: 100°. Unlöslich in Wasser.

2-Methyl-5-[α-methylnitrosamino-äthyl]-pyridin $C_9H_{13}ON_3 = NC_5H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Aus 2-Methyl-5-[α-methylamino-äthyl]-pyridin bei Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid in wäßr. Lösung (Knudsen, *B.* **28**, 1761). — Gelbes Öl. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt. Kaum löslich in Wasser und in verd. Salzsäure.

4. 3-[δ-Amino-butyl]-pyridin $C_9H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_5H_4N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$

3-[δ-Methylamino-butyl]-pyridin, Dihydrometanicotin $C_{10}H_{16}N_2 = NC_5H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Metanicotin (S. 438) beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und Salzsäure (Löffler, Kober, *B.* **42**, 3434). — Kp: 258—259°. D_4^{15}: 0,959. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Äther. — Behandelt man die Base mit Natriumhypobromit unter starker Kühlung, versetzt dann das Reaktionsprodukt vorsichtig mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur und erwärmt zuletzt auf dem Wasserbad, so erhält man Nicotin. — $C_{10}H_{16}N_2+2HCl+2AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 138°. — $C_{10}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Rote Prismen. F: 198—199° (Zers.). — Pikrat $C_{10}H_{16}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 161—162°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton.

3-[α-Chlor-δ-(methyl-benzoyl-amino)-butyl]-pyridin (Benzoylchlorid-Nicotin) $C_{17}H_{19}ON_2Cl = NC_5H_4\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Nicotin mit 2 Mol Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (Pinner, Wolffenstein, *B.* **24**, 1376; P., *B.* **27**, 2865; *Ar.* **231**, 388; **233**, 586). — Viscose Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und in verd. Essigsäure, leicht in Alkohol; löslich in Mineralsäuren (P., *B.* **27**, 2865; *Ar.* **233**, 586). α_D: —4,7° (Alkohol; c = 10) (P., *B* **27**, 2865; *Ar.* **233**, 586). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr Nicotin und Benzoesäure (P., *B.* **27**, 2865; *Ar.* **233**, 586). Beim Kochen mit Natriumäthylat erhält man N-Benzoyl-metanicotin (S. 438) (P., *B.* **27**, 2865; *Ar.* **233**, 587). — Pikrat $C_{17}H_{19}ON_2Cl+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 139° (P., W.; P., *Ar.* **231**, 389). Schwer löslich in kaltem Wasser.

3-[α.β-Dibrom-δ-methylamino-butyl]-pyridin, Metanicotindibromid $C_{10}H_{14}N_2Br_2 = NC_5H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Das Perbromid (s. u.) entsteht beim Behandeln von Metanicotin (S. 438) mit Brom in Eisessig (Pinner, *B.* **27**, 2867; *Ar.* **233**, 595). — Liefert beim Behandeln mit schwefliger Säure und darauf mit Zink und Salzsäure Metanicotin. Bei Einw. von Natronlauge auf die Lösung des Hydrobromids entsteht 3-[β-Brom-δ-methylamino-α-butenyl]-pyridin. — $C_{10}H_{14}N_2Br_2+2HBr$. Sehr leicht löslich. — $C_{10}H_{14}N_2Br_2+2HBr+2Br$. Gelbrote Nadeln. F: 170°. Schwer löslich in Wasser.

5. Monoamine $C_nH_{2n-6}N_2$.

1. Amine $C_8H_{10}N_2$.

1. ***5-Amino-1.3-dihydro-isoindol, 5-Amino-isoindolin*** $C_8H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von schwefelsaurem 5-Nitro-isoindolin (Bd. XX, S. 261) mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (FRÄNKEL, *B.* **33**, 2811). — Pikrat $C_8H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Bräunt sich bei 185° und schmilzt bei 203—204°.

2. ***Amin*** $C_8H_{10}N_2$, Formel I. Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_4$ („5-Nitro-3.2-methylenimidobenzyl-p-nitranilin"), Formel II. Die von MEYER, STILLICH, *B.* **35**, 744 so formulierte Verbindung ist auf Grund von MAFFEI, *G.* **58** [1928], 261 und einer Privatmitteilung von MAFFEI bei 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 714) als Umwandlungsprodukt gebracht worden.

2. Amine $C_9H_{12}N_2$.

1. ***3-[δ-Amino-α-butenyl]-pyridin*** $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

3-[δ-Methylamino-α-butenyl]-pyridin, Metanicotin $C_{10}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1 Tl. N-Benzoyl-metanicotin (s. u.) mit 4 Tln. 25%iger Salzsäure im Rohr auf 100° (PINNER, *B.* **27**, 1058, 2866; *Ar.* **233**, 589; vgl. MAASS, HILDEBRANDT, *B.* **39**, 3698; LÖFFLER, KOBER, *B.* **42**, 3434). — Öl. Riecht schwach nach Nicotin; Kp: 275—278° (unkorr.) (P., *B.* **27**, 1059; *Ar.* **233**, 590), 275° (M., H.). Ist mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig (P., *B.* **27**, 1058; *Ar.* **233**, 589). D_4^{15}: 1,006 (L., K.); $D_4^{19,7}$: 1,0017 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). $n_\alpha^{19,7}$: 1,5491; $n_D^{19,7}$: 1,5551; $n_\gamma^{19,7}$: 1,5847 (BR.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Äther, sehr schwer in konz. Natronlauge (P., *B.* **27**, 1059; *Ar.* **233**, 590). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Hexahydrometanicotin (S. 427) und Oktahydrometanicotin (S. 424) (MAASS, *B.* **38**, 1831; M., HILDEBRANDT, *B.* **39**, 3698). Bei längerem Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht Dihydrometanicotin (S. 437) (L., K.). Gibt bei der Einw. von Brom in Eisessig das Perbromid des Metanicotindibromids (S. 437) (P., *B.* **27**, 2867; *Ar.* **233**, 595). Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 170° entstehen Methylamin und eine schwach basische Verbindung $(C_9H_9N)_x$ (?), deren Pikrat bei 151° schmilzt (P., *B.* **27**, 2866; *Ar.* **233**, 601). — Metanicotindampf reizt zum Husten (P., *B.* **27**, 1059). Physiologische Wirkung: P., *Ar.* **233**, 604. — Salze: P., *B.* **27**, 1059; *Ar.* **233**, 590. — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl$. Hygroskopische Krystallmasse (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (P.). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Prismen. F: 160°. Zersetzt sich bei 175—185°. Schwer löslich in kaltem Wasser (P.). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. Zersetzt sich bei ca. 255°. Schwer löslich in Wasser (P.). — Pikrat $C_{10}H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 163° (P.; L., K.).

[3-(δ-Dimethylamino-α-butenyl)-pyridin]-bis-hydroxymethylat, [N-Methyl-metanicotin]-bis-hydroxymethylat $C_{13}H_{24}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Dijodid $C_{13}H_{22}N_2I_2$. *B.* Aus Metanicotin und Methyljodid in Methanol bei mehrtägiger Einw. oder bei 24-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° (PINNER, *B.* **28**, 464; *Ar.* **233**, 594). Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.

3-[δ-(Methyl-acetyl-amino)-α-butenyl]-pyridin, N-Acetyl-metanicotin $C_{12}H_{16}ON_2 = NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 10—12-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Nicotin (Syst. No. 3470) mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid auf 170° (PINNER, *B.* **27**, 2865; *Ar.* **233**, 574, 585; vgl. ÉTARD, *C. r.* **117**, 172; *Bl.* [3] **11**, 109). — Gelbe, honigartige Masse. Wurde nicht rein erhalten. Schwer löslich in Äther.

3-[δ-(Methyl-benzoyl-amino)-α-butenyl]-pyridin, N-Benzoyl-metanicotin $C_{17}H_{18}ON_2 = NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Nicotin (Syst. No. 3470) mit 2 Tln. Benzoylchlorid (PINNER, *B.* **27**, 1057; *Ar.* **233**, 587; ÉTARD, *C. r.* **117**, 279; *Bl.* [3] **11**, 110). Aus Benzoylchlorid-Nicotin (S. 437) beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (P., *B.* **27**, 2865; *Ar.* **233**, 587). — Nadeln (aus Äther). F: 83°

(LÖFFLER, KOBER, *B.* **42**, 3433). Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum (P., *Ar.* **233**, 589). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, kaum in Wasser (P., *B.* **27**, 1058). — $2C_{17}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (E.). — Pikrat $C_{17}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 128°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser (P., *B.* **27**, 1058; *Ar.* **233**, 589).

3-[β-Brom-δ-methylamino-α-butenyl]-pyridin, Brommetanicotin $C_{10}H_{13}N_2Br = NC_5H_4\cdot CH:CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen von bromwasserstoffsaurem Metanicotindibromid mit Natronlauge (PINNER, *B.* **27**, 2868; *Ar.* **233**, 597). — Gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub und Salzsäure Metanicotin. — Pikrat $C_{10}H_{13}N_2Br + 2C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 190° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser.

2. ***6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitroso-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Bd. XXI, S. 290) oder von 6-Amino-chinolin (S. 447) mit Zinn und Salzsäure (ZIEGLER, *B.* **21**, 863). Bei der Reduktion von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolin] (Syst. No. 3448) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAMBERGER, *A.* **257**, 25). — Krystalle (aus Benzol). F: 97° (Z.; B.). Ist im Vakuum destillierbar (Z.). Leicht löslich in Wasser (Z.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure smaragdgrün wird (Z.; B.). Weitere Farbreaktionen: BAMBERGER, ZUMBRO, *B.* **26**, 1291. — $C_9H_{12}N_2 + 2HCl$. Hygroskopische Nadeln. F: 244—246° (Z.). — $C_9H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Gelber, krystallinischer Niederschlag (Z.). — Oxalat. Nadeln. F: 168° (Z.). — Pikrat. Grüne Krystalle. F: 176° (Z.).

$H_2N\cdot C_6H_3<^{CH_2-CH_2}_{NH-CH_2}$

1-Methyl-6-dimethylamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 6-Dimethylamino-kairolin $C_{12}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Dimethylamino-chinolin mit Zinn und Salzsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Salzsäure im Rohr auf 180° (OSTERMAYER, *B.* **18**, 597). — $C_{12}H_{18}N_2 + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. — $C_{12}H_{18}N_2 + HCl + CH_3I$. Gelbe Krystalle. F: 127°.

$(CH_3)_2N\cdot C_6H_3<^{CH_2-CH_2}_{N(CH_3)-CH_2}$

[1-Methyl-6-dimethylamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin]-bis-hydroxymethylat, [6-Dimethylamino-kairolin]-bis-hydroxymethylat $C_{14}H_{26}O_2N_2 = (HO)(CH_3)_3N\cdot C_6H_3<^{CH_2 \text{———} CH_2}_{N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2}$. *B.* Beim Kochen von 6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit überschüssigem Methyljodid in Methanol (ZIEGLER, *B.* **21**, 865). — Krystalle (aus Methanol). F: 171°.

„Tetrahydrochinolin-dimethylanilinthiosulfonsäure-indamin" $C_{17}H_{19}O_3N_3S_2$, Formel I. Vgl. das Indamin $C_{17}H_{19}O_3N_3S_2$, Bd. XX, S. 264.

I. $(CH_3)_2\overset{+}{N}:C_6H_3(S\cdot SO_2\cdot \overset{-}{O}):N\cdot C_6H_3<^{CH_2\cdot CH_2}_{NH-CH_2}$

II. $(CH_3)_2\overset{+}{N}:C_6H_3(S\cdot SO_2\cdot \overset{-}{O}):N\cdot C_6H_3<^{CH_2-CH_2}_{N(CH_3)\cdot CH_2}$

„N-Methyl-tetrahydrochinolin-dimethylanilinthiosulfonsäure-indamin" $C_{18}H_{21}O_3N_3S_2$, Formel II. Vgl. das Indamin $C_{18}H_{21}O_3N_3S_2$, Bd. XX, S. 265.

1-Acetyl-6-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<^{CH_2 \text{———} CH_2}_{N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Aus 6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Eisessig (ZIEGLER, *B.* **21**, 865). — Nadeln. F: 172°.

3. ***7-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_9H_{12}N_2$, Formel III.

1-Methyl-7-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 7-Amino-kairolin $C_{10}H_{14}N_2$, Formel IV. *B.* Bei der Reduktion von 7-Nitro-kairolin (Bd. XX, S. 274) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2391; v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46** [1913], 3178). — Amorph. F: 60°; Kp_{15}: 195°; ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in Äther (v. B., G., R.). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft grünlichgelb (v. B., G., R.). Gibt mit Natriumnitrit in 10%iger Schwefelsäure 6-Nitroso-7-amino-kairolin (Bd. XXI, S. 430) (F., K.). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Schwer löslich.

III. $H_2N\cdot C_6H_3<^{CH_2-CH_2}_{NH-CH_2}$ IV. $H_2N\cdot C_6H_3<^{CH_2-CH_2}_{N(CH_3)-CH_2}$

1-Methyl-6-nitroso-7-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 6-Nitroso-7-amino-kairolin $C_{10}H_{13}ON_3$, Formel I, ist desmotrop mit 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinchinon-(6.7)-imid-(7)-oxim-(6), Formel II, Bd. XXI, S. 430.

4. ***8-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_9H_{12}N_2$, Formel III.

6-Brom-8-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_9H_{11}N_2Br$, Formel IV. *B.* Bei der Reduktion von 6-Brom-8-nitro-tetrahydrochinolin (Bd. XX, S. 274) mit Zinnchlorür-Lösung (Kunckell, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **20**, 198, 215; *C.* **1910** II, 94). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85—86°. — Reduziert Platinchlorid-Lösung unter Schwärzung. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid oder Eisessig 5-Brom-2-methyl-1.7-trimethylen-benzimidazol (Formel V; Syst. No. 3483). — Hydrochlorid. Blättchen. F: 184°. Zersetzt sich an der Luft. — $2C_9H_{11}N_2Br + 2HCl + SnCl_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus salpetersäurehaltigem, verdünntem Alkohol). F: 158—160° (Zers.).

1-Acetyl-6-brom-8-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Zinnchlorürdoppelsalz entsteht bei der Reduktion von 1-Acetyl-6-brom-8-nitro-tetrahydrochinolin (Bd. XX, S. 274) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Kunckell, *C.* **1910** II, 94). — Die salzsaure Lösung der Base liefert beim Versetzen mit Natronlauge unter Kühlung 5-Brom-2-methyl-1.7-trimethylen-benzimidazol (Formel V; Syst. No. 3483). — $2C_{11}H_{13}ON_2Br + 2HCl + SnCl_2$. Krystalle. F: oberhalb 270°.

5. ***5-Amino-2-methyl-2.3-dihydro-indol, 5-Amino-2-methyl-indolin*** $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-methyl-indolin] (Syst. No. 3448) mit Zinnchlorür und heißer Salzsäure (Bamberger, Zumbro, *B.* **26**, 1290). — Nadeln (aus Benzol). F: 93,5°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Wasser, löslich in Ligroin. Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Farbe, die auf Zusatz von konz. Salzsäure smaragdgrün wird. Weitere Farbreaktionen: B., Z. — Hydrochlorid. Krystalle.

6. ***5-Aminomethyl-1.3-dihydro-isoindol, 5-Aminomethyl-isoindolin*** $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

2-Phenyl-5-anilinomethyl-isoindolin $C_{21}H_{20}N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 < {CH_2 \atop CH_2} > N \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 4-stdg. Kochen von 1 Mol $1^1.2^1.4^1$-Tribrom-pseudocumol (Bd. V, S. 403) mit 4 Mol Anilin in Alkohol (Ciusa, *G.* **36** II, 92). — Krystalle (aus Ligroin). F: 128°. — $C_{21}H_{20}N_2 + HBr$. Krystalle (aus Ligroin). F: 132°. Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

3. Amine $C_{10}H_{14}N_2$.

1. ***8-Amino-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*** $C_{10}H_{14}N_2$, Formel VI. *B.* Bei der Reduktion von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin] (Syst. No. 3448) mit Zinkstaub in siedender verdünnter Natronlauge (Bamberger, Wulz, *B.* **24**, 2070). — Beim Kochen des Hydrochlorids mit Eisessig-Essigsäureanhydrid in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat entsteht 2.5-Dimethyl-1.7-trimethylen-benzimidazol (Formel VII; Syst. No. 3484). — Gibt mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat eine bordeauxrote Färbung. Weitere Farbreaktionen: B., W. — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl$. Prismen. Zersetzt sich bei 216°.

2. *6-Amino-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin* $C_{10}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitroso-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Bd. XXI, S. 292) mit Zinn und Salzsäure (ZIEGLER, *B.* **21**, 866) oder von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin] (Syst. No. 3448) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2065). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl$. Monoklin prismatisch (B., W.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 786). Schmilzt oberhalb 310° (B., W.). Gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung (B., W.). Weitere Farbreaktionen: B., W.

(Formel: $H_2N\cdot$ Benzolring mit CH_2–CH_2–CH_2–NH-Ring, CH_3)

4. **2-[3-Amino-β-phenäthyl]-piperidin, α-[3-Amino-phenyl]-β-[α-piperidyl]-äthan, 3'-Amino-α-stilbazolin** $C_{13}H_{20}N_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3'-Amino-α-stilbazol (S. 461) mit Natrium und Alkohol (SCHUFTAN, *B.* **23**, 2718). — Öl. Riecht nach Piperidin. Kp_{25}: 200—205°; Kp: 360°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser. — Chloroplatinat. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich leicht.

6. Monoamine $C_nH_{2n-8}N_2$.

1. 2-Amino-indol $C_8H_8N_2 = C_6H_4<{CH \atop NH}>C\cdot NH_2$.

2-[Carbäthoxy-amino]-indol, [Indolyl-(2)]-carbamidsäure-äthylester, [Indolyl-(2)]-urethan $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<{CH \atop NH}>C\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 2-[Carbäthoxy-imino]-indolin (Bd. XXI, S. 283).

2. Amine $C_9H_{10}N_2$.

1. *3-Amino-2-methyl-indol* $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4<{C(NH_2) \atop NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Benzolazo-2-methyl-indol (Bd. XXI, S. 312) beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol auf dem Wassserbad (WAGNER, *A.* **242**, 385). — Blättchen. F: 112—113°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin (W.). — Wird an der Luft anfangs rosa, später dunkelrot (W.). Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Ferrichlorid in Wasser auf 50—60° eine Verbindung C_9H_7ON (s. u.) und ein in Alkohol leicht lösliches Produkt (W.). Bei längerem Erwärmen von 3-Amino-2-methyl-indol mit Zinkstaub und Salzsäure erhält man 2-Methyl-indolin (W.). Bei Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung entsteht 3-Diazo-2-methyl-indol (s. u.) (CASTELLANA, D'ANGELO, *R. A. L.* [5] **14** II, 150; *G.* **36** II, 62). — $C_9H_{10}N_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser), Krystalle (aus Alkohol + Äther). Wird an der Luft gelb bis rot (W.). Leicht löslich in heißem Wasser.

3-Diazo-2-methyl-indol $C_9H_7N_3$, Formel I oder II. *B.* Aus 3-Amino-2-methyl-indol bei Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (CASTELLANA, D'ANGELO, *R. A. L.* [5] **14** II, 150; *G.* **36** II, 62). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 94°. Verändert sich am Licht. — $C_9H_7N_3 + 2HCl$. Brauner, krystalliner Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 100°. — $C_9H_7N_3 + 2I$. Braune Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 80°. Explodiert beim Erhitzen. — Pikrat $C_9H_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172°.

(Formeln: I. C_6H_4 mit C, N_2, N ⟩ $C\cdot CH_3$; II. $C_6H_4<{C(:N_2) \atop N}>C\cdot CH_3$)

Verbindung C_9H_7ON. *B.* Aus 3-Amino-2-methyl-indol-hydrochlorid beim Erwärmen mit Ferrichlorid in Wasser auf 50—60° (WAGNER, *A.* **242**, 387). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 225° (teilweise Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in heißem Aceton, unlöslich in Wasser und in verd. Säuren.

1-Äthyl-3-amino-2-methyl-indol $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_4<{C(NH_2) \atop N(C_2H_5)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Äthyl-3-nitro-2-methyl-indol beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (CASTELLANA, D'ANGELO, *R. A. L.* [5] **14** II, 150; *G.* **36** II, 62). — Pikrat $C_{11}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 180—182°.

2. *6-Amino-2-methyl-indol* $C_9H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure im Rohr oder beim

(Formel: $H_2N\cdot$ Benzolring mit CH, NH, $C\cdot CH_3$)

Erwärmen mit Schwefelsäure auf 40° (REISSERT, HELLER, *B.* 37, 4368, 4376). Aus [α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[α-(2.4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylester (Bd. XIV, S. 657) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130° (R., H.). — Unbeständig; wurde nicht ganz rein erhalten. Blättchen (aus Alkohol). F: 82°. Löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_9H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 192°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

6-Acetamino-2-methyl-indol (?) $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}{}^{CH}_{NH}{>}C\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus 6-Acetamino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (?) beim Erwärmen mit 90%iger Schwefelsäure auf 40° (REISSERT, HELLER, *B.* 37, 4377). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 180,5°. Leicht löslich in Eisessig und Methanol, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 6-Amino-2-methyl-indol.

6-Benzamino-2-methyl-indol (?) $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}{}^{CH}_{NH}{>}C\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus 6-Amino-2-methyl-indol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (REISSERT, HELLER, *B.* 37, 4377). — Blättchen (aus Alkohol). F: 209°. Ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin.

1-[α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-6-amino-2-methyl-indol (?) $C_{19}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[α-(2.4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylester (Bd. XIV, S. 657) beim Erhitzen mit 30%iger Natronlauge im Rohr auf 100° (REISSERT, HELLER, *B.* 37, 4368, 4374). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig + Äther). Wird an der Luft sofort blau und zersetzt sich heftig bei 142,5°. Unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol, leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Eisessig. Löslich in Alkalien. — Gibt beim Kochen mit Aceton ein Produkt vom Schmelzpunkt 211°. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung erhält man ein Tribenzoylderivat $C_{40}H_{32}O_5N_4$ (Krystalle; zersetzt sich bei 138°; leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin).

$H_2N\cdot$ … CH … $C\cdot CH_3$ (?) … N … $CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(NH_2)_2$

3. ***Bz-Amino-2-methyl-indol*** $C_9H_{10}N_2 = H_2N\cdot C_6H_3{<}{}^{CH}_{NH}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus Bz-Nitro-2-methyl-indol (Bd. XX, S. 314) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] 61, 286). — Voluminöses Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 137°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Xylol.

Bz-Acetamino-2-methyl-indol $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}{}^{CH}_{NH}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus Bz-Amino-2-methyl-indol beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] 61, 287). — Amorphes Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 188°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Bz-[ω-Phenyl-ureido]-2-methyl-indol $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}{}^{CH}_{NH}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus Bz-Amino-2-methyl-indol beim Behandeln mit Phenylisocyanat in Benzol auf dem Wasserbad (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] 61, 288). — Amorph (aus Alkohol + Äther durch Petroläther gefällt). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther.

Bz-[ω-Phenyl-thioureido]-2-methyl-indol $C_{16}H_{15}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_3{<}{}^{CH}_{NH}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus Bz-Amino-2-methyl-indol bei Einw. von Phenylsenföl in Alkohol (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] 61, 288). — Amorphes Pulver (aus Äther + Petroläther). F: 162°. Unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol.

3. 6-Amino-1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-oktahydro-[benzo-1'.2':7.8-chinolin][1]**, 6-Amino-7.8-tetramethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** („p-Amino-ar.-oktahydro-α-naphthochinolin") $C_{13}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-oktahydro-(benzo-1'.2':7.8-chinolin)] beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* 24, 2491). — Prismen (aus Äther). F: 97°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in Äther, schwer in kaltem Ligroin und Wasser. — Gibt in wäßr. Lösung mit Ferrichlorid eine blaßgelbe, mit Kaliumdichromat eine braungelbe Färbung. — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

$H_2N\cdot$ … CH_2 … CH_2 … H_2C … NH … CH_2 … H_2C … CH_2 … CH_2

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

7. Monoamine $C_nH_{2n-10}N_2$.

1. Amine $C_9H_8N_2$.

1. ***2-Amino-chinolin*** bezw. ***α-Chinolon-imid*** $C_9H_8N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2-Chlor-chinolin beim Erhitzen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat im Rohr auf 200—210° (CLAUS, SCHALLER, *J. pr.* [2] **56**, 206). Aus 2-Hydrazino-chinolin beim Kochen mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1894). Beim Erhitzen von 2-Phenylhydrazino-chinolin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 180° (EPHRAIM, *B.* **24**, 2819). Aus 2-Amino-zimtsäure-nitril sowie aus 2-Acetamino-zimtsäure-nitril beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (PSCHORR, *B.* **31**, 1297). — Blättchen (aus Wasser). F: 125° (CL., SCH.), 129° (korr.) (PSCH.). Sublimiert in Blättchen (CL., SCH.; PSCH.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (CL., SCH.), leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Essigester und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, Toluol und Ligroin (PSCH.; vgl. a. CL., SCH.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Alkalilaugen sowie beim Erhitzen mit verd. Laugen oder mit Säuren 2-Oxy-chinolin (CL., SCH.). Beim Behandeln mit Methyljodid erhält man das Hydrojodid des N-Methyl-α-chinolon-imids (Bd. XXI, S. 305) (CL., SCH.). — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser (PSCH.). — Sulfat. Krystalle. Schwer löslich in kalter verdünnter Schwefelsäure (PSCH.). — Nitrat. Nadeln (PSCH.). — $C_9H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 263° (M., M.). Schwer löslich. — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure) (CL., SCH.; vgl. a. PSCH.). Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in heißer konzentrierter Salzsäure (CL., SCH.). — Pikrat $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Zersetzt sich bei 250—253° (korr.) (PSCH.; vgl. a. E.). Schwer löslich in Alkohol (PSCH.).

2-Amino-chinolin-hydroxymethylat $C_{10}H_{12}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot NH_2$. — Salze vgl. unter N-Methyl-α-chinolon-imid (Bd. XXI, S. 305).

2-Methylamino-chinolin-hydroxymethylat $C_{11}H_{14}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot NH \cdot CH_3$. — Salze vgl. unter N-Methyl-α-chinolon-methylimid (Bd. XXI, S. 305).

2-Dimethylamino-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-dimethylamino-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus dem Hydrojodid des N-Methyl-α-chinolon-methylimids (Bd. XXI, S. 305) beim Behandeln mit Natronlauge und Versetzen des entstandenen Öls mit Methyljodid in Äther (ROSER, *A.* **282**, 384). Das Jodid bildet sich auch aus 2-Jod-chinolin-jodmethylat beim Behandeln mit Dimethylamin (R.). — Das Jodid liefert beim Kochen mit Natronlauge Dimethylamin und N-Methyl-α-chinolon. — $C_{12}H_{15}N_2 \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol). — $C_{12}H_{15}N_2 \cdot I + H_2O$. Nadeln. F: 197°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. — $2C_{12}H_{15}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$.

2-Amino-chinolin-hydroxyäthylat $C_{11}H_{14}ON_2 = (HO)(C_2H_5)NC_9H_6 \cdot NH_2$. — Jodid vgl. unter N-Äthyl-α-chinolon-imid (Bd. XXI, S. 306).

2-Anilino-chinolin $C_{15}H_{12}N_2 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit Anilin auf 200° (FRIEDLAENDER, WEINBERG, *B.* **18**, 1532). Aus N.N'-Diphenyl-N-[chinolyl-(2)]-harnstoff beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 277). — Blättchen (aus Alkohol). F: 98° (F., W.; G., M.). Destilliert fast unzersetzt oberhalb 360° (F., W.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren (F., W.). — Wird am Licht und an der Luft braun (F., W.). — Chloroplatinat. Krystallin (F., W.).

2-[4-Brom-anilino]-chinolin $C_{15}H_{11}N_2Br = NC_9H_6 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit 4-Brom-anilin (FRIEDLAENDER, WEINBERG, *B.* **18**, 1533). — Schüppchen (aus verd. Alkohol). F: 146°.

2-Anilino-chinolin-hydroxymethylat $C_{16}H_{16}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$. — Salze vgl. unter N-Methyl-α-chinolon-anil (Bd. XXI, S. 305).

2-[1.2.3.4-Tetrahydro-chinolyl-(1)]-chinolin, 1-[Chinolyl-(2)]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-chinolin beim Erhitzen mit 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin (FRIEDLAENDER, WEINBERG, *B.* **18**, 1533). — Krystalle (aus Chloroform). F: 118°. Destilliert unzersetzt bei hoher Temperatur. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in anderen Lösungsmitteln. Löst sich in Mineralsäuren mit intensiv gelber Farbe.

2-Acetamino-chinolin-hydroxymethylat $C_{12}H_{14}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. — Jodid vgl. unter N-Methyl-α-chinolon-acetimid (Bd. XXI, S. 306).

2-Benzamino-chinolin-hydroxymethylat $C_{17}H_{16}O_2N_2$ = (HO)(CH_3)NC_9H_6·NH·CO·C_6H_5. — Salze vgl. unter N-Methyl-α-chinolon-benzimid (Bd. XXI, S. 306).

N.N'-Diphenyl-N-[chinolyl-(2)]-harnstoff $C_{22}H_{17}ON_3$ = NC_9H_6·N(C_6H_5)·CO·NH·C_6H_5. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-chinolin mit Phenylisocyanat in Benzol auf 220° (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 276). — Nadeln (aus Benzol). F: 150°. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° in 2-Anilino-chinolin, Anilin und Kohlendioxyd gespalten.

6-Chlor-2-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-chinolin mit Zinkchlorid-Ammoniak auf 200° (O. FISCHER, *B.* **35**, 3683). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°.

Cl· N ·NH₂

2. *4-Amino-chinolin* bezw. *γ-Chinolon-imid* $C_9H_8N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Cinchoninsäureamid beim Erwärmen mit Brom und Kalilauge (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **10**, 145; CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **50**, 237; CL., FROBENIUS, *J. pr.* [2] **56**, 181; WENZEL, *M.* **15**, 457). Neben anderen Produkten aus den Oximen des N-Methyl-cinchotoxins (Syst. No. 3571) und des N-Methyl-cinchotintoxins (Syst. No. 3570) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge oder mit verd. Salzsäure (KOENIGS, *B.* **40**, 650, 2876, 2880). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser, Alkohol, Chloroform oder Benzol); F: 70° (HOO., v. D.; CL., HOW.; CL., FR.). Wasserfreie Blättchen (aus Benzol); Krystalle (aus Äther); F: 152—154° (HOO., v. D.), 154° (CL., FR.; W.), 154—155° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Benzol und Äther, löslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff (HOO., v. D.; vgl. a. CL., HOW.). — Die zugehörige Diazo-Verbindung läßt sich nur beim Diazotieren in konz. Schwefelsäure in Form einer roter Lösung gewinnen; beim Eintragen dieser Lösung in Wasser erhält man 4-Oxy-chinolin, beim Eintragen in Kupferbromür-Lösung 4-Brom-chinolin (CL., HOW.; vgl. CL., FR., *J. pr.* [2] **56**, 194); diazotiert man in salzsaurer Lösung, so erhält man unmittelbar 4-Chlor-chinolin (W.; CL., HOW.), in bromwasserstoffsaurer Lösung 4-Brom-chinolin und 3-Brom-4-amino-chinolin (CL., HOW.; CL., FR., *J. pr.* [2] **56**, 192), in jodwasserstoffsaurer Lösung 3-Jod-4-amino-chinolin (CL., FR.). 4-Amino-chinolin liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform oder Eisessig 3-Brom-4-amino-chinolin (CL., HOW.). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure erhält man je nach den Bedingungen 4-Nitramino-chinolin (S. 593) und 6-Nitro-4-amino-chinolin (S. 445) oder 6-Nitro-4-nitramino-chinolin (S. 593) und eine Verbindung $C_{18}H_{10}O_7N_7$ oder $C_{18}H_{12}O_7N_7$ (s. u.) (CL., FR., *J. pr.* [2] **56**, 197; TSCHITSCHIBABIN, WITKOWSKI, LAPSCHIN, Ж. **57** [1925], 306; *B.* **58** [1925], 803). Beim Erwärmen mit Methyljodid auf 50—60° bildet sich das Hydrojodid des N-Methyl-γ-chinolon-imids (Bd. XXI, S. 304) (CL., FR., *J. pr.* [2] **56**, 184); reagiert analog mit Äthyljodid bei 100° (CL., FR.).

$C_9H_8N_2$ + HCl + H_2O. Blättchen (KOENIGS, *B.* **40**, 652; vgl. a. CLAUS, FROBENIUS, *J. pr.* [2] **56**, 182). Sehr leicht löslich in Wasser (CL., FR.). — $C_9H_8N_2$ + HNO_3 + H_2O. Blättchen oder Nadeln. F: ca. 212° (Zers.) (K., *B.* **40**, 652), 214° (CL., FR., *J. pr.* [2] **56**, 183). — $2C_9H_8N_2$ + $H_2Cr_2O_7$. Gelbe bezw. rote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 207° (CL., FR., *J. pr.* [2] **56**, 184), bei 210° (K., *B.* **40**, 652). Schwer löslich in Wasser (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **10**, 147). — $2C_9H_8N_2$ + $AgNO_3$. Nadeln (HOO., v. D.). — $2C_9H_8N_2$ + 2HCl + $PtCl_4$ + $2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 266—270° (Zers.) (HOO., v. D.); zersetzt sich bei 307° (K., *B.* **40**, 652). Fast unlöslich in Wasser (HOO., v. D.; CL., FR., *J. pr.* [2] **56**, 183). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 274° (K., *B.* **40**, 651). — Verbindung mit Kohlendioxyd. Krystallines Pulver. F: 90° (Zers.) (K., *B.* **40**, 652), 96° (Zers.) (HOO., v. D.).

Verbindung $C_{18}H_{10}O_7N_7$ oder $C_{18}H_{12}O_7N_7$. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von 4-Amino-chinolin mit Salpeterschwefelsäure (CLAUS, FROBENIUS, *J. pr.* [2] **56**, 197, 200). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 285°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr schwer löslich in verd. Salzsäure, sehr leicht in verd. Alkalien mit roter Farbe; aus konzentrierten alkalischen Lösungen scheiden sich allmählich dunkelgelbe Nadeln aus.

4-Amino-chinolin-hydroxymethylat $C_{10}H_{12}ON_2$ = (HO)(CH_3)NC_9H_6·NH_2. — Salze vgl. unter N-Methyl-γ-chinolon-imid (Bd. XXI, S. 304).

4-Amino-chinolin-hydroxyäthylat $C_{11}H_{14}ON_2$ = (HO)(C_2H_5)NC_9H_6·NH_2. — Jodid vgl. unter N-Äthyl-γ-chinolon-imid (Bd. XXI, S. 304).

4-Anilino-chinolin $C_{15}H_{12}N_2$ = NC_9H_6·NH·C_6H_5. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 4-Chlor-chinolin mit Anilin auf 120° (EPHRAIM, *B.* **26**, 2229). — Nadeln. F: 198°.

— $C_{15}H_{12}N_4 + HCl$. Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 244°. Fast unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in absol. Alkohol.

4-Acetamino-chinolin $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-chinolin mit überschüssigem Acetanhydrid in Eisessig (CLAUS, FROBENIUS, *J. pr.* [2] **56**, 190). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 176°. Sublimiert unzersetzt. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 120° das Hydrojodid des N-Methyl-γ-chinolon-acetimids (Bd. XXI, S. 304).

4-Acetamino-chinolin-hydroxymethylat $C_{12}H_{14}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. — Jodid vgl. unter N-Methyl-γ-chinolon-acetimid (Bd. XXI, S. 304).

2-Chlor-4-anilino-chinolin $C_{15}H_{11}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-4-anilino-chinolin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf ca. 100—120° und Kochen des Reaktionsgemisches mit Phosphoroxychlorid (NIEMENTOWSKI, *B.* **40**, 4290). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Anilin 2.4-Dianilino-chinolin. — Hydrochlorid. Gelbe Blättchen. F: ca. 247°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3-Brom-4-amino-chinolin $C_9H_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Amino-chinolin aus Chinolin-carbonsäure-(4)-amid beim Behandeln mit Brom und Kalilauge (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **50**, 237; WENZEL, *M.* **15**, 457). Aus 4-Amino-chinolin beim Behandeln mit Brom in Chloroform oder Eisessig (CL., H.) oder mit Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Natriumnitrit (CL., H.; CL., FROBENIUS, *J. pr.* [2] **56**, 192). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 199° (W.), 203° (CL., H.). Sublimierbar (CL., H.; W.). Leicht löslich in Äther und Alkohol (CL., H.). — Läßt sich durch Diazotieren in Schwefelsäuremonohydrat und Verkochen mit Alkohol in 3-Brom-chinolin überführen (CL., H.).

3-Jod-4-amino-chinolin $C_9H_7N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-chinolin beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Natriumnitrit (CLAUS, FROBENIUS, *J. pr.* [2] **50**, 193). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 197°.

3-Nitro-4-amino-chinolin $C_9H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Die von CLAUS, FROBENIUS (*J. pr.* [2] **56**, 202) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist von TSCHITSCHIBABIN, WITKOWSKI, LAPSCHIN (*B.* **58** [1925], 804; Ж. **57** [1925], 307) als 4-Nitramino-chinolin (S. 593) erkannt worden.

6-Nitro-4-amino-chinolin $C_9H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 4-Nitramino-chinolin (S. 593) oder, neben diesem, aus 4-Amino-chinolin beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (TSCHITSCHIBABIN, WITKOWSKI, LAPSCHIN, *B.* **58** [1925], 807; Ж. **57** [1925], 312). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 272° (Zers.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren, unlöslich in Alkalien. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 5-Nitro-2-amino-benzoesäure.

x.x-Dinitro-4-amino-chinolin $C_9H_6O_4N_4 = NC_9H_4(NO_2)_2 \cdot NH_2$. Die von CLAUS, FROBENIUS (*J. pr.* [2] **56**, 197) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist von TSCHITSCHIBABIN, WITKOWSKI, LAPSCHIN (*B.* **58** [1925], 804; Ж. **57** [1925], 307) als 6-Nitro-4-nitramino-chinolin (S. 593) erkannt worden.

3. ***5-Amino-chinolin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (DUFTON, *Soc.* **61**, 785; CLAUS, SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 399) oder mit Eisenpulver und Salzsäure (CL., S.). Beim Erhitzen von 5-Oxy-chinolin mit Zinkchlorid-Ammoniak auf 300° (RIEMERSCHMIED, *B.* **16**, 725). — Blättchen (aus Äther), Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 109° bis 110° (R.), 110° (CL., S.). Kp: 310° (CL., S.). Sublimiert bei raschem Erhitzen fast unzersetzt (R.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Äther, löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin (R.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform oder Eisessig 6.8-Dibrom-5-amino-chinolin (CL., S., *J. pr.* [2] **53**, 407). Beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhält man Phenanthrolin (Syst. No. 3487) (SKRAUP, *M.* **5**, 532). — Pikrat. Rote Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Äther (R.).

5-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin $C_{15}H_{10}O_4N_4 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 5-Amino-chinolin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol beim Zusammenschmelzen oder beim Erhitzen in Gegenwart von wenig Alkohol auf 120° (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 484). — Gelbrote

Nadeln (aus Xylol). F: 211°. Löslich in Nitrobenzol und Xylol, schwer löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln; unlöslich in verd. Säuren. — Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium in Alkohol 5-[4-Nitro-2-amino-anilino]-chinolin, beim Erwärmen mit Eisenpulver und verd. Salzsäure 5-[2.4-Diamino-anilino]-chinolin. — $C_{15}H_{10}O_4N_4 + HCl$. Gelbe Nadeln. — $2C_{15}H_{10}O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Krystalle.

5-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin-hydroxymethylat $C_{16}H_{14}O_5N_4 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. — Jodid $C_{16}H_{13}O_4N_4 \cdot I$. *B.* Das Jodid entsteht aus der vorangehenden Verbindung beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 485). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 164°; färbt sich bei 150° dunkel. Bei der Einw. von verd. Alkali bilden sich violette Krystalle, die mit Jodwasserstoffsäure das Jodid regenerieren.

5-Acetamino-chinolin $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-chinolin beim Kochen mit Acetanhydrid und Eisessig oder beim Behandeln mit Acetanhydrid in Benzol (CLAUS, SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 410). — Nadeln. F: 178°. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig 8-Brom-5-acetamino-chinolin.

5-[4-Nitro-2-amino-anilino]-chinolin $C_{15}H_{12}O_2N_4 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin durch Reduktion mit Schwefelammonium in Alkohol (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 486). — Braune Nadeln (aus Xylol). F: 232°. Schwer löslich in Xylol, Nitrobenzol, Chloroform und Äther, leichter in Alkohol, sehr leicht in Eisessig und Aceton. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure 1-[Chinolyl-(5)]-5-nitro-benztriazol (Syst. No. 3803). — $2C_{15}H_{12}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunliche Blättchen. F: 276°.

5-[4-Nitro-2-acetamino-anilino]-chinolin $C_{17}H_{14}O_3N_4 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-[4-Nitro-2-amino-anilino]-chinolin beim Kochen mit Acetanhydrid und Eisessig (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 486). — Hellgelbe Krystalle (aus wäßr. Aceton oder verd. Alkohol). F: 215°.

5-[2.4-Diamino-anilino]-chinolin $C_{15}H_{14}N_4 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Aus 5-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin beim Erwärmen mit Eisenpulver und verd. Salzsäure (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 487). — Gelbgrüne Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 191°.

6-Chlor-5-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-5-nitro-chinolin beim Behandeln mit Zinnchlorür in Salzsäure oder bei tagelangem Kochen mit Jod, rotem Phosphor und Wasser (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 363). — Hellgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schmilzt bei ca. 115—119° unter Abgabe des Krystallwassers; das wasserfreie Produkt schmilzt zwischen 132° und 136°. — Gibt beim Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Umsetzen mit Kupferchlorür 6-Chlor-5-oxy-chinolin, beim Diazotieren in Salzsäure und Umsetzen mit Kupferpulver 5.6-Dichlor-chinolin. — $C_9H_7N_2Cl + HCl$. Rote Tafeln. F: 215—220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_9H_7N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Braune Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 250° (Zers.).

8-Chlor-5-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Chlor-5-nitro-chinolin durch Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (CLAUS, SCHÖLLER, *J. pr.* [2] **48**, 146). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Färbt sich rasch gelblich bis rötlich. F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_9H_7N_2Cl + HCl$. Rote Krystalle. F: 275°. — $2C_9H_7N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Nadeln (aus Salzsäure).

3-Brom-5-amino-chinolin $C_9H_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-5-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (CLAUS, DECKER, *J. pr.* [2] **39**, 311; CL., SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 413). — Fast farblose Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). F: 135° (unkorr.). Sublimiert in Blättchen. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich in verd. Säuren mit roter Farbe, in konz. Säuren farblos. Wird bei Einw. von Chromsäure schwarz.

3-Brom-5-acetamino-chinolin $C_{11}H_9ON_2Br = NC_9H_5Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-5-amino-chinolin beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (CLAUS, DECKER, *J. pr.* [2] **39**, 311). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 212° (unkorr.).

6-Brom-5-amino-chinolin $C_9H_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Brom-5-nitro-chinolin beim Erwärmen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (LA COSTE, *B.* **15**, 1920). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser), Prismen (aus Äther). F: 164°; verflüchtigt sich bei weiterem Erhitzen unter teilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Wasserhaltige, rote Prismen. Sehr leicht löslich. — $C_9H_7N_2Br + HNO_3$. Goldgelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_9H_7N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser.

6-Brom-5-acetamino-chinolin $C_{11}H_9ON_2Br = NC_9H_5Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-5-amino-chinolin beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 140—150° (LA COSTE, *B.* **15**, 1921). — Blättchen (aus Wasser). F: 104—105°. Wird durch verd. Salzsäure leicht verseift.

8-Brom-5-amino-chinolin $C_9H_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Brom-5-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **48**, 154). Aus 8-Brom-5-acetamino-chinolin (s. u.) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (CL., SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 411). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (CL., S.). Sublimierbar (CL., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; löslich in Säuren mit roter Farbe (CL., H.). — $2C_9H_7N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 260°.

8-Brom-5-acetamino-chinolin $C_{11}H_9ON_2Br = NC_9H_5Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetamino-chinolin beim Behandeln mit Brom in Eisessig unter Kühlung (CLAUS, SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 411). — Graugelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 250°.

6.8-Dibrom-5-amino-chinolin $C_9H_6N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.8-Dibrom-5-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, GEISLER, *J. pr.* [2] **40**, 379; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 479). Aus 5-Amino-chinolin beim Behandeln mit Brom in Eisessig (CL., SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 408). Aus 6-Brom-5-amino-chinolin bei Einw. von Brom (CL., C.). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 179° (CL., S.), 184° (unkorr.) (CL., G.). — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid ein in gelben Nadeln krystallisierendes Jodmethylat vom Schmelzpunkt 238° (CL., C.). — $C_9H_6N_2Br_2 + HCl$. Rubinrote Krystalle. Zersetzt sich gegen 216°, ohne zu schmelzen (CL., C.). Wird durch kaltes Wasser hydrolysiert. — $C_9H_6N_2Br_2 + HBr$. Rötlichgelbe Krystalle. F: 235° (Zers.) (CL., S.). — Zinnchlorid-Doppelsalz. Dunkelrote Nadeln. F: 325—330° (Zers.) (CL., C.). — $2C_9H_6N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangeroter Niederschlag. Schwärzt sich bei 275° (CL., C.).

3.6.8-Tribrom-5-amino-chinolin $C_9H_5N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6.8-Tribrom-5-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure in Chloroform (CLAUS, WELTER, *J. pr.* [2] **42**, 244; CL., CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 485). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, kaum löslich in heißem Wasser (CL., W.). — Hydrochlorid. Rote Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen sowie bei der Einw. von Wasser oder Alkohol (CL., W.). — Chloroplatinat. Gelbe bis rote Prismen oder Tafeln. Wird durch Wasser oder Alkohol sofort zersetzt (CL., W.).

4. ***6-Amino-chinolin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinn in salzsaurer Lösung (LA COSTE, *B.* **16**, 670), mit Eisenpulver und Essigsäure (CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 119) oder (neben 6.6′-Azochinolin) mit Eisenpulver in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Calciumchlorid (KNUEPPEL, *A.* **310**, 76). Aus 6-Oxy-chinolin durch Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak im Rohr auf 270—280° (ZIEGLER, *B.* **21**, 863). Aus salzsaurem 6-Nitroso-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Bd. XXI, S. 290) beim Erwärmen mit Wasser (Z., *B.* **21**, 866). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser); das Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure (LA C.). F: 114° (LA C.; CL., SCH.; Z.). Sublimierbar (LA C.; CL., SCH.). Destilliert unzersetzt (Z.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin und Wasser (LA C.). — Liefert beim Behandeln mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung in Chloroform die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4031) (MEIGEN, NOTTEBOHM, *B.* **39**, 746). Wird durch Zinn und Salzsäure zu 6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin reduziert (Z.). Gibt beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig 5-Brom-6-amino-chinolin, mit mehr Brom 5.x-Dibrom-6-amino-chinolin (CL., SCH.; vgl. MEIGEN, *J. pr.* [2] **73**, 248). Beim Erhitzen mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure auf ca. 150° erhält man Pseudophenanthrolin (Syst. No. 3487) (KAUFMANN, RADOŠEVIĆ, *B.* **42**, 2613). Liefert beim Erwärmen mit dem Natriumsalz der Glyoxal-di-schwefligsäure in Wasser auf 100° $\alpha.\beta$-Bis-[chinolyl-(6)-amino]-äthan-$\alpha.\beta$-disulfonsäure (S. 449) (HINSBERG, *B.* **41**, 1372). Gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid in Eisessig 6-Acetamino-chinolin (S. 448) (KN., *A.* **310**, 80), in Benzol eine bei 75° schmelzende Verbindung (6-Diacetylamino-chinolin?) (CL., SCH., *J. pr.* [2] **53**, 120; DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84** [1911], 441). — $C_9H_8N_2 + HCl$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109° (KN., *A.* **310**, 78). Leicht löslich in Eisessig. — $C_9H_8N_2 + 2HCl$. Prismen. F: 250° (KN.). Löst sich sehr leicht in Wasser mit intensiv gelber Farbe (LA C.), unlöslich in Alkohol (KN.). — $C_9H_8N_2 + SO_2$. Kanariengelbes Krystallpulver. F: 124° (KN.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol,

unlöslich in Benzol und Äther. — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystalliner Niederschlag (LA C.). — Pikrat $C_9H_8N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (LA C.).

6-Amino-chinolin-hydroxymethylat $C_{10}H_{12}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot NH_2$. — Jodid $C_{10}H_{11}N_2 \cdot I$. *B.* Aus 6-Amino-chinolin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 119). Gelber, krystalliner Niederschlag (aus Alkohol + Äther). F: 199°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

6-Dimethylamino-chinolin $C_{11}H_{12}N_2 = NC_9H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Amino-dimethylanilin beim Kochen mit Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* **16**, 672) oder Arsensäure (KNUEPPEL, *B.* **29**, 706). — Gelbliche, krystalline Masse. F: 54—56° (LA C.), 56—58° (OSTERMAYER, *B.* **18**, 596). Kp: ca. 335° (LA C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; löst sich in verd. Säuren mit gelbroter Farbe (LA C.). — Wird an der Luft dunkel (LA C.). — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure 6-Dimethylamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (O.). — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 215° (Zers.) (LA C.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

6-Dimethylamino-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-6-dimethylamino-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 6-Dimethylamino-chinolin beim Erhitzen mit Methanol und Salzsäure auf 180° (OSTERMAYER, *B.* **18**, 596). Das Jodid erhält man beim Erhitzen von 6-Dimethylamino-chinolin mit Methyljodid (LA COSTE, *B.* **16**, 673). — Chlorid $C_{12}H_{15}N_2 \cdot Cl + H_2O$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 244° (O.). Hygroskopisch. Löslich in Wasser mit gelber Farbe. — Jodid $C_{12}H_{15}N_2 \cdot I$. Rote Nadeln (aus Wasser) (LA C.). — Chloroplatinat $2C_{12}H_{15}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelber, krystalliner Niederschlag (LA C.).

6-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin $C_{15}H_{10}O_4N_4 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 6-Amino-chinolin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumacetat in Alkohol (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 481). — Rote Nadeln (aus Xylol). F: 217°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Nitrobenzol, schwer in kaltem Xylol. — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelammonium in Alkohol 6-[4-Nitro-2-amino-anilino]-chinolin; bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder Eisenpulver und Salzsäure erhält man 6-[2.4-Diamino-anilino]-chinolin. — $2C_{15}H_{10}O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen.

6-Acetamino-chinolin $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-chinolin beim Behandeln mit Acetanhydrid in Eisessig (KNUEPPEL, *A.* **310**, 80). — Nadeln (aus Wasser). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Benzol, schwer in Äther. — $C_{11}H_{10}ON_2 + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Tartrat $3C_{11}H_{10}ON_2 + 4C_4H_6O_6$. Nadeln. F: 226°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — Salicylat $C_{11}H_{10}ON_2 + C_7H_6O_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Ein von CLAUS, SCHNELL (*J. pr.* [2] **53**, 120) als 6-Acetamino-chinolin bezeichnetes Produkt vom Schmelzpunkt 75°, das beim Behandeln von 6-Amino-chinolin mit Acetanhydrid in Benzol entsteht, ist vielleicht das entsprechende Diacetyl-Derivat (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84** [1911], 441); es liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig oder Chloroform 5-Brom-6-acetamino-chinolin (?) (CL., SCH., *J. pr.* [2] **53**, 124; vgl. MEIGEN, *J. pr.* [2] **73**, 248).

6-Acetamino-chinolin-hydroxymethylat $C_{12}H_{14}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. — Jodid $C_{12}H_{13}ON_2 \cdot I$. *B.* Aus 6-Acetamino-chinolin beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° oder beim Behandeln mit Methyljodid in siedendem Benzol (KNUEPPEL, *A.* **310**, 81). Gelbe Nadeln. F: 268°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol und Benzol.

6-Benzamino-chinolin $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Amino-chinolin in Äther beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KNUEPPEL, *A.* **310**, 82; vgl. CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 120). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol), F: 169° (KN.); farblose Blättchen (aus Alkohol), F: 130° (CL., SCH.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (KN.; CL., SCH.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Eisessig 5.x-Dibrom-6-benzamino-chinolin (S. 449) (CL., SCH., *J. pr.* [2] **53**, 126). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (KN.). — Sulfat. Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol) (KN.). — Nitrat. Bräunlichgelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser (KN.).

[Chinolyl-(6)]-carbamidsäure-äthylester, [Chinolyl-(6)]-urethan $C_{12}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 6-Amino-chinolin in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (KNUEPPEL, *A.* **310**, 79). — Tafeln (aus Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

6-[4-Nitro-2-amino-anilino]-chinolin $C_{15}H_{12}O_2N_4 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin durch Erwärmen mit Schwefelammonium in Alkohol (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 482). — Braunrotes Pulver. F: 215°. Löslich in Eisessig, sehr schwer

löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Schwefelsäure, sehr schwer in verd. Salzsäure. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure 1-[Chinolyl-(6)]-5-nitro-benztriazol (Syst. No. 3803).

6-[2.4-Diamino-anilino]-chinolin $C_{15}H_{14}N_4 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Aus 6-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder besser mit Eisenpulver und Salzsäure (MEIGEN, *J. pr.* [2] 77, 483). — Silbergraue Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther.

α.β-Bis-[chinolyl-(6)-amino]-äthan-α.β-disulfonsäure $C_{20}H_{18}O_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-chinolin beim Erwärmen mit dem Natriumsalz der Glyoxal-di-schwefligsäure in Wasser auf dem Wasserbad (HINSBERG, *B.* 41, 1372). — Gelbes, krystallines Pulver. Verkohlt beim Erhitzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Löslich in Alkalien. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure 6-Amino-chinolin, Glyoxal und schweflige Säure.[1]

[Chinolyl-(6)]-thionamidsäure $C_9H_8O_2N_2S = NC_9H_6 \cdot NH \cdot SO_2H$. Als solche ist vielleicht die Verbindung $C_9H_8N_2 + SO_2$ (S. 447, bei 6-Amino-chinolin) aufzufassen.

6-Thionylamino-chinolin $C_9H_6ON_2S = NC_9H_6 \cdot N{:}SO$. *B.* Aus 6-Amino-chinolin beim Erwärmen mit Thionylchlorid in Benzol (KNUEPPEL, *A.* 310, 76). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 64—65°. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

3-Brom-6-amino-chinolin $C_9H_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-6-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder besser mit Eisenpulver in Essigsäure (CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] 53, 112). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 106°. Sublimiert in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig oder Chloroform unter Kühlung 3.5-Dibrom-6-amino-chinolin.

5-Brom-6-amino-chinolin $C_9H_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-chinolin beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig (CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] 53, 120; MEIGEN, *J. pr.* [2] 73, 249). Aus 5-Brom-6-nitro-chinolin durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (M.). — Blättchen mit $2H_2O$. Schmilzt wasserhaltig bei 83°, wasserfrei bei 127° (M.). — Reagiert mit Brom in Eisessig unter Bildung von 5.x-Dibrom-6-amino-chinolin (s. u.) (CL., SCH.). Liefert beim Behandeln mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4031) (M., NOTTEBOHM, *B.* 39, 747). Läßt sich durch aufeinanderfolgendes Diazotieren, Reduzieren und Kochen mit Kupfersulfat und Natriumacetat in 5-Brom-chinolin überführen (M.). — $C_9H_7N_2Br + HBr$. Gelber, krystalliner Niederschlag. Schmilzt gegen 230° (CL., SCH.).

5-Brom-6-acetamino-chinolin (?) $C_{11}H_9ON_2Br = NC_9H_5Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (?). Zur Konstitution vgl. MEIGEN, *J. pr.* [2] 73, 248. — *B.* Aus dem bei 75° schmelzenden Acetylderivat des 6-Amino-chinolins (s. bei 6-Acetamino-chinolin, S. 448) beim Behandeln mit Brom in Eisessig oder Chloroform (CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] 53, 124). — Bronzeglänzende Blättchen (aus Wasser). F: 165°. — $C_{11}H_9ON_2Br + HBr$. Gelber, krystalliner Niederschlag. F: 241°.

3.5-Dibrom-6-amino-chinolin $C_9H_6N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-6-amino-chinolin beim Behandeln mit Brom in Eisessig oder Chloroform unter Kühlung (CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] 53, 115). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Sublimiert in Nadeln. — Die diazotierte Verbindung läßt sich durch Verkochen mit Alkohol in 3.5-Dibrom-chinolin, durch Verkochen mit Kupferbromür in 3.5.6-Tribrom-chinolin überführen. — $C_9H_6N_2Br_2 + HBr$. Gelbes Krystallpulver. F: 210°.

5.8-Dibrom-6-amino-chinolin $C_9H_6N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.8-Dibrom-6-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (CLAUS, GEISLER, *J. pr.* [2] 40, 377; CL., WOLF, *J. pr.* [2] 51, 491). — Nadeln. F: 162°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (CL., W.). — Hydrochlorid. Gelbrote Blättchen (CL., W.). — $2C_9H_6N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystalliner Niederschlag (CL., W.).

5.x-Dibrom-6-amino-chinolin $C_9H_6N_2Br_2 = NC_9H_4Br_2 \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. MEIGEN, *J. pr.* [2] 73, 248. — *B.* Aus 6-Amino-chinolin oder aus 5-Brom-6-amino-chinolin

[1] Zur Konstitution vgl. S. 389 Anm.

beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Eisessig (CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 125). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (CL., SCH.).

5.x-Dibrom-6-benzamino-chinolin $C_{16}H_{10}ON_2Br_2 = NC_9H_4Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. MEIGEN, *J. pr.* [2] **73**, 248. — *B.* Aus 6-Benzamino-chinolin (F: 130°) beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Eisessig (CLAUS, SCHNELL, *J. pr.* [2] **53**, 126). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159° (CL., SCHN.).

5. ***7-Amino-chinolin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung (CLAUS, STIEBEL, *B.* **20**, 3096; CL., MASSAU, *J. pr.* [2] **48**, 174). — Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 73,5°, wasserfrei bei 93,5—94° (HAMER, *Soc.* **119** [1921], 1436). — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelber, krystalliner Niederschlag. F: ca. 225° (Zers.) (CL., M.).

$H_2N\cdot$ ... N

7(?)-Dimethylamino-chinolin $C_{11}H_{12}N_2 = NC_9H_6\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-Amino-dimethylanilin mit Glycerin, Schwefelsäure und Arsensäure zum Sieden (KNUEPPEL, *B.* **29**, 707). — Gelbes Öl. Kp: 310°. — Wird beim Aufbewahren dunkelgrün. — Färbt sich auch in verdünnter alkoholischer oder ätherischer Lösung gelbgrün.

7-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin $C_{15}H_{10}O_4N_4 = NC_9H_6\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 7-Amino-chinolin beim Erwärmen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumacetat auf dem Wasserbad (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 480). — Braungelbe Krystalle (aus Xylol). F: 204°.

7-[4-Nitro-2-amino-anilino]-chinolin $C_{15}H_{12}O_2N_4 = NC_9H_6\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Aus 7-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin durch Kochen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 480). — Dunkelrote Nadeln. F: 215°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Liefert bei Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung 1-[Chinolyl-(7)]-5-nitro-benztriazol (Syst. No. 3803).

6. ***8-Amino-chinolin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus 8-Nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure (KOENIGS, *B.* **12**, 450; CLAUS, KRAMER, *B.* **18**, 1245; vgl. DIKSHOORN, *R.* **48** [1929], 151; HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396** [1913], 54). Beim Kochen von 8-Nitro-chinolin mit Eisenpulver und Salzsäure (CL., SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 400). Aus 8-Oxy-chinolin beim Erhitzen mit überschüssigem Zinkchlorid-Ammoniak auf 180° (BEDALL, O. FISCHER, *B.* **14**, 2573). — Krystalle (aus Ligroin). F: 65° (D.), 66—67° (B., F.), 70° (unkorr.) (CL., S.). Flüchtig mit Wasserdampf (KOE.; CL., KR.). — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung 5.7-Dibrom-8-amino-chinolin (CL., S.). Mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung entsteht ein blutroter Farbstoff (B., F.).

N
H_2N

8-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin $C_{15}H_{10}O_4N_4 = NC_9H_6\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 8-Amino-chinolin beim Kochen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol oder besser beim Zusammenschmelzen von 2 Mol 8-Amino-chinolin mit 1 Mol 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 475). — Orangerote Nadeln (aus Xylol). F: 266°. Sehr leicht löslich in Nitrobenzol und Xylol, sehr schwer in Alkohol, Ligroin und Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung 8-[4-Nitro-2-amino-anilino]-chinolin, bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 8-[2.4-Diamino-anilino]-chinolin. — $2C_{15}H_{10}O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

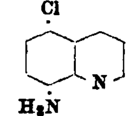
Methyl-{α-[chinolyl-(8)-amino]-isopropyl}-ketoxim, Trimethyläthylennitrol-[8-amino-chinolin], Amylennitrol-[8-amino-chinolin] $C_{14}H_{17}ON_3 = NC_9H_6\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Amino-chinolin beim Erwärmen mit Bis-trimethyläthylennitrosat (Bd. I, S. 391) (WALLACH, *A.* **262**, 339). — Rötliche Blättchen. F: 153—154°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther.

8-Acetamino-chinolin $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Amino-chinolin beim Behandeln mit Acetanhydrid in Benzol (CLAUS, SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 404). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. — Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung 5-Brom-8-acetamino-chinolin.

8-[4-Nitro-2-amino-anilino]-chinolin $C_{15}H_{12}O_2N_4 = NC_9H_6\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Aus 8-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 477). — Braune Nadeln (aus Xylol). F: 231°. Löslich in Xylol, schwer löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung 1-[Chinolyl-(8)]-5-nitro-benztriazol (Syst. No. 3803). — $C_{15}H_{12}O_2N_4 + HCl$. Grünlichgelbe Nadeln. — $2C_{15}H_{12}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 276°.

8-[4-Nitro-2-acetamino-anilino]-chinolin $C_{17}H_{14}O_3N_4 = NC_9H_6\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-[4-Nitro-2-amino-anilino]-chinolin beim Kochen mit Acetanhydrid und Eisessig (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 478). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172°.

8-[2.4-Diamino-anilino]-chinolin $C_{15}H_{14}N_4 = NC_9H_6\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Aus 8-[2.4-Dinitro-anilino]-chinolin beim Erwärmen mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (MEIGEN, *J. pr.* [2] **77**, 479). — Gelbgrüne Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 129°.



5-Chlor-8-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FOURNEAU, TRÉFOUEL, TRÉFOUEL, WANCOLLE, *Bl.* [4] **47** [1930], 749. — *B.* Aus 5-Chlor-8-nitro-chinolin durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, KAYSER, *J. pr.* [2] **48**, 277; vgl. HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396** [1913], 63). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75° (H., FR., SCHR.).

6-Chlor-8-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-8-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 368). — Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther); sublimiert in Nadeln. F: 73°. Mit Wasserdampf flüchtig. — $C_9H_7N_2Cl + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 208°. Sublimiert bei 120—130°. — $C_9H_7N_2Cl + 2HCl(?)$. Rote Krystalle. Ist bei ca. 228° geschmolzen. — Zinnchlorid-Doppelsalz. Gelbe Nadeln. F: 284°. — $2C_9H_7N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Braune Krystalle. Zersetzt sich bei 212—213°.

6-Chlor-8-amino-chinolin-hydroxymethylat $C_{10}H_{11}ON_2Cl = (HO)(CH_3)NC_9H_5Cl\cdot NH_2$. — Jodid $C_{10}H_{10}ClN_2\cdot I$. *B.* Aus 6-Chlor-8-amino-chinolin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] **49**, 370). Orangegelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 178°.

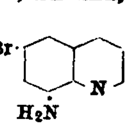
7-Chlor-8-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FOURNEAU, TRÉFOUEL, TRÉFOUEL, WANCOLLE, *Bl.* [4] **47** [1930], 751. — *B.* Aus 7-Chlor-8-nitro-chinolin durch Erwärmen mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (CLAUS, JUNGHANNS, *J. pr.* [2] **48**, 258). — Nadeln (aus Alkohol); sublimiert in Nadeln. F: 69°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser; löslich in Salzsäure mit roter Farbe (CL., J.). — $C_9H_7N_2Cl + HCl$. Gelbliche Krystalle. F: 115—116° (CL., J.). — Zinnchlorid-Doppelsalz. Gelbrote Krystalle. Zersetzt sich gegen 198° (CL., J.). — $2C_9H_7N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 160° (Zers.) (CL., J.).

5.7-Dichlor-8-amino-chinolin $C_9H_6N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dichlor-8-nitro-chinolin beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure auf 100° (CLAUS, AMMELBURG, *J. pr.* [2] **51**, 419). — Säulen (aus Äther). F: 125°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in verd. Mineralsäuren mit roter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 95—100° ein bei 154° schmelzendes Jodmethylat (gelbe Nadeln). — $C_9H_6N_2Cl_2 + HCl$. Rote Nadeln. F: 183° (Zers.). Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt. — $2C_9H_6N_2Cl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. Beginnt bei 230° sich zu zersetzen. Schwer löslich.

3-Brom-8-amino-chinolin $C_9H_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-8-nitro-chinolin beim Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] **48**, 158; **50**, 239). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser oder Alkohol); sublimiert in Nadeln. F: 107—108°. Sehr leicht löslich in Alkohol mit rötlichgelber Farbe. — Liefert beim Diazotieren und Kochen mit Kupferbromür 3.8-Dibrom-chinolin. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 252° (Zers.). Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure.

5-Brom-8-amino-chinolin $C_9H_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-8-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] **40**, 386; **48**, 269). Aus 5-Brom-8-acetamino-chinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (CL., SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (unkorr.); schwer löslich in heißem Wasser, leicht in verd. Säuren mit roter Farbe (CL., V., *J. pr.* [2] **40**, 386). — $2C_9H_7N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Nadeln. Beginnt bei 195° sich zu schwärzen; ist bei 260° zersetzt (CL., V., *J. pr.* [2] **40**, 386).

5-Brom-8-acetamino-chinolin $C_{11}H_9ON_2Br = NC_9H_5Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Acetamino-chinolin beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung (CLAUS, SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 404). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.



6-Brom-8-amino-chinolin $C_9H_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Brom-8-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, REINHARD, *J. pr.* [2] **49**, 529). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76—77°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in heißem Wasser. — $C_9H_7N_2Br + HCl + 2H_2O$. Gelb-

rote Krystalle. F: 236—237°. — $2C_9H_7N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Salzsäure). Verkohlt bei 235°.

7-Brom-8-amino-chinolin $C_9H_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Brom-8-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung (Claus, Vis, *J. pr.* [2] **38**, 391; **40**, 382). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in siedendem Wasser (Cl., V., *J. pr.* [2] **40**, 382). — $2C_9H_7N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 180° (Cl., V., *J. pr.* [2] **40**, 383).

5.7-Dibrom-8-amino-chinolin $C_9H_6N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dibrom-8-nitro-chinolin beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (Claus, Ammelburg, *J. pr.* [2] **50**, 34) oder beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 230° (Kunckell, *C.* **1910** II, 95). Aus 8-Amino-chinolin beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung (Cl., Setzer, *J. pr.* [2] **53**, 401). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (Cl., A.; Cl., S.; K.). Sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf (Cl., A.; Cl., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser (Cl., A.). — $C_9H_6N_2Br_2 + HCl$. Rote Nadeln. F: 191° (Cl., A.). Wird durch Wasser oder Alkohol sofort zersetzt. — Hydrobromid. Krystalle. F: 265° (Cl., S.). Unlöslich in kaltem Eisessig. — $2C_9H_6N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Beginnt bei 230° sich zu zersetzen (Cl., A.).

5.7-Dibrom-8-acetamino-chinolin $C_{11}H_8ON_2Br_2 = NC_9H_4Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 172° (Kunckell, *C.* **1910** II, 95).

5.7-Dibrom-8-benzamino-chinolin $C_{16}H_{10}ON_2Br_2 = NC_9H_4Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbliche Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 155—156° (Kunckell, *C.* **1910** II, 95).

6-Nitro-8-amino-chinolin $C_9H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.8-Dinitro-chinolin bei der Reduktion mit Schwefelammonium in siedendem Alkohol (Claus, Hartmann, *J. pr.* [2] **53**, 206; vgl. a. Kaufmann, Hüssy, *B.* **41**, 1740). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 194° (Cl., Ha.; K., Hü.). — $2C_9H_7O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Krystalle. Zersetzt sich bei 180° (Cl., Ha.). Wird durch verd. Säuren zersetzt.

6-Nitro-8-amino-chinolin-hydroxymethylat $C_{10}H_{11}O_3N_3 = (HO)(CH_3)NC_9H_5(NO_2) \cdot NH_2$. — Jodid $C_{10}H_{10}O_2N_3 \cdot I$. *B.* Aus 6-Nitro-8-amino-chinolin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 130° (Claus, Hartmann, *J. pr.* [2] **53**, 207). Rote Nadeln. F: 176° (Cl., Ha.; vgl. a. Kaufmann, Hüssy, *B.* **41**, 1740). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol (Cl., Ha.).

6-Nitro-8-acetamino-chinolin $C_{11}H_9O_3N_3 = NC_9H_5(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-8-amino-chinolin durch Kochen mit Acetanhydrid und Eisessig (Claus, Hartmann, *J. pr.* [2] **53**, 208; vgl. a. Kaufmann, Hüssy, *B.* **41**, 1740). — Sublimiert in hellgelben Nadeln. F: 224° (Cl., Ha.; K., Hü.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (Cl., Ha.).

5.7-Dinitro-8-amino-chinolin $C_9H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dinitro-8-oxy-chinolin beim Erhitzen mit konz. Ammoniak und wenig Alkohol im Rohr auf 180° (Claus, Dewitz, *J. pr.* [2] **53**, 546). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 187—188°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser. Wird aus der Lösung in konz. Salzsäure durch Wasser unverändert abgeschieden. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 5.7.8-Triamino-chinolin.

7. ***5(oder 8)-Amino-isochinolin*** $C_9H_8N_2$, Formel I oder II. *B.* Aus 5(oder 8)-Nitro-isochinolin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Claus, Hoffmann, *J. pr.* [2] **47**, 261; Cl., Gutzeit, *J. pr.* [2] **52**, 18) oder besser mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (Fortner, *M.* **14**, 159). — Nadeln (aus Petroläther oder Äther + Petroläther). Sublimiert in Nadeln oder Blättchen (Cl., G.). F: 128° (Cl., H.; Cl., G.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 275—280° 5(oder 8)-Oxy-isochinolin (Cl., G., *J. pr.* [2] **52**, 10). — $C_9H_8N_2 + HCl$. Nadeln. F: 220° (Zers.) (Cl., H.); zersetzt sich bei 200° (F.). — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystalliner Niederschlag. Zersetzt sich bei 200° (Cl., H.); beginnt bei ca. 300° sich zu bräunen (F.). — Pikrat. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 200° (F.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{12}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot NH_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus 5(oder 8)-Amino-isochinolin beim Erwärmen mit Methyljodid auf 75° (Claus, Gutzeit, *J. pr.* [2] **52**, 19). — Einw. von Silberoxyd und von Alkalien auf das Jodid: Cl., G. — Chlorid

$C_{10}H_{11}N_2\cdot Cl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 288° (Zers.). — Jodid $C_{10}H_{11}N_2\cdot I$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. — Nitrat. Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 203°. — Methylschwefelsaures Salz. Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 230° (Zers.).

Hydroxyäthylat $C_{11}H_{14}ON_2 = (HO)(C_2H_5)NC_9H_6\cdot NH_2$. *B.* Das Bromid entsteht aus 5(oder 8)-Amino-isochinolin beim Erhitzen mit Äthylbromid im Rohr auf 120—130°; das Jodid bildet sich aus 5(oder 8)-Amino-isochinolin und Äthyljodid im Rohr bei 120° (Claus, Gutzeit, *J. pr.* [2] **52**, 20). — Bromid $C_{11}H_{13}N_2\cdot Br$. Bernsteingelbe Tafeln. F: 257°. — Jodid $C_{11}H_{13}N_2\cdot I$. Goldgelbe Nadeln. F: 216°.

Hydroxybenzylat $C_{16}H_{16}ON_2 = (HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_9H_6\cdot NH_2$. — Chlorid $C_{16}H_{15}N_2\cdot Cl$. *B.* Aus 5(oder 8)-Amino-isochinolin beim Erhitzen mit Benzylchlorid im Rohr auf 120° (Claus, Gutzeit, *J. pr.* [2] **52**, 20). Orangegelbe bis orangerote Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt im Krystallwasser bei etwa 88°, wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei 218°.

4-Brom-5(oder 8)-amino-isochinolin $C_9H_7N_2Br$, Formel I oder II. *B.* Aus 4-Brom-5(oder 8)-nitro-isochinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (Edinger, Bossung, *J. pr.* [2] **43**, 198). — F: 136°. Sublimiert unzersetzt. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. Löslich in Mineralsäuren mit roter Farbe. — $2C_9H_7N_2Br + 2HCl + PtCl_4 + 2{,}5H_2O$. Gelbe bis rote Prismen. Löslich in kaltem Wasser.

4-Brom-5(oder 8)-amino-isochinolin-hydroxymethylat $C_{10}H_{11}ON_2Br = (HO)(CH_3)NC_9H_5Br\cdot NH_2$. — Jodid $C_{10}H_{10}BrN_2\cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 120° (Edinger, Bossung, *J. pr.* [2] **43**, 199). Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 243°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

2. Amine $C_{10}H_{10}N_2$.

1. ***3-Amino-2-methyl-chinolin, 3-Amino-chinaldin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Oxims des 2-Methyl-3-acetyl-chinolins mit konz. Schwefelsäure auf 170—180° (Stark, *B.* **40**, 3428). — Blaßgelbe Nadeln (aus Äther). F: 159—160°. Kp_{753}: 278° (geringe Zersetzung); Kp_{16}: 198° (St., *B.* **40**, 3426). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Äther und heißem Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser (St.). Die Lösungen in verd. Säuren zeigen Fluorescenz (St., *B.* **40**, 3434). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat N-Acetyl-anthranilsäure (St.). — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl$. Blaßgelb. Schwer löslich in kalter verdünnter Salzsäure (St., Hoffmann, *B.* **42**, 719). — $C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl$. Gelbliches Krystallpulver (St.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Goldglänzende Nadeln. Verfärbt sich bei 220—230° und zersetzt sich bei höherem Erhitzen, ohne zu schmelzen (St.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 235° (St.).

3-Acetamino-2-methyl-chinolin, 3-Acetamino-chinaldin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-2-methyl-chinolin mit Eisessig und Acetanhydrid (Stark, *B.* **40**, 3430). Aus dem Oxim des 2-Methyl-3-acetyl-chinolins beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (St.). — Nadeln (aus Äther). F: 164°.

2. ***4-Amino-2-methyl-chinolin, 4-Amino-chinaldin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid mit Alkalihypobromit-Lösung (H. Meyer, *M.* **28**, 52). Aus 4-[β-Phenyl-hydrazino]-2-methyl-chinolin durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure (Ephraim, *B.* **26**, 2228). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 168° (E.), 164° (Mey.), 162—163° (Marckwald, *A.* **279**, 18). Kp: 333°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser (Ma.). — Liefert beim Kochen mit Glycerin, Nitrobenzol (oder 2-Nitro-phenol) und konz. Schwefelsäure 2-Methyl-[pyridino-3′.2′:3.4-chinolin] (Ma.). Beim Erwärmen mit Paraldehyd und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht 2.6′-Dimethyl-[pyridino-3′.2′:3.4-chinolin] (Ma.). — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl$. Leicht löslich in Wasser und konz. Salzsäure, schwer in verd. Salzsäure und Alkohol (Ma.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + H_2SO_4$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Ma.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (Ma.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver. F: 223° (Zers.) (Ma.), 228° (E.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver. F: 197—199° (Ma.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

4-Anilino-2-methyl-chinolin, 4-Anilino-chinaldin $C_{16}H_{14}N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4-Chlor-2-methyl-chinolin und Anilin im Rohr auf 190° (CONRAD, LIMPACH, *B.* **20**, 953). — Prismen. F: 150—151°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und in siedendem Benzol. — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

3-Nitro-4-amino-2-methyl-chinolin, 3-Nitro-4-amino-chinaldin $C_{10}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man sättigt eine Lösung von 4-Chlor-3-nitro-2-methyl-chinolin in Benzol mit Ammoniak, versetzt mit einer geringen Menge von konzentriertem alkoholischem Ammoniak und erhitzt das Reaktionsgemisch im Rohr auf 180—200° (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 1982). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Sublimierbar. Löslich in Äther.

3. ***5-Amino-2-methyl-chinolin, 5-Amino-chinaldin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, REMFRY, *B.* **38**, 2775. — *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-methyl-chinolin mit Zinn und konz. Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1702; GERDEISSEN, *B.* **22**, 246). — Grünlich schillernde Blättchen oder Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 117—118° (HAMER, *Soc.* **119** [1921], 1435). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol, löslich in Ligroin, schwer löslich in Äther; die äther. Lösung fluoresciert blaugrün (DOE., v. M.). — Liefert beim Diazotieren und Umsetzen der Diazo-Lösung mit Cuprocyanid eine sehr geringe Menge 5-Cyan-chinaldin (RIST, *B.* **23**, 3485). Beim Kochen mit Glycerin, 2-Nitro-phenol und konz. Schwefelsäure erhält man 2-Methyl-1.5-phenanthrolin (Syst. No. 3487) neben einer geringen Menge der Verbindung $C_{13}H_{10}N_2$ (s. u.) (G.). — $C_{10}H_{10}N_2+HCl$. Zinnoberrote Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser mit gelbroter Farbe (DOE., v. M.).

Verbindung $C_{13}H_{10}N_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel (GERDEISSEN, *B.* **22**, 249; vgl. a. MARCKWALD, *A.* **274**, 340; DECKER, REMFRY, *B.* **38**, 2775). — Nadeln mit 4 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 81—82°, wasserfrei bei 108—109°; leicht löslich in heißem Benzol, unlöslich in kaltem Äther und Petroläther (G.).

4. ***7-Amino-2-methyl-chinolin, 7-Amino-chinaldin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dinitrobenzylaceton mit Zinnchlorür und heißer konzentrierter Salzsäure (ALBER, *J. pr.* [2] **71**, 47). — Nadeln (aus Wasser). F: 148°. Destilliert ohne Zersetzung. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Äther mit violettblauer Fluorescenz. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft grün. Gibt beim Diazotieren und Kuppeln der Diazo-Lösung mit alkal. β-Naphthol-Lösung einen dunkel bordeauxroten Azofarbstoff. Färbt bei Gegenwart von konz. Salzsäure einen Fichtenspan carminrot. — $C_{10}H_{10}N_2+HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Ist sublimierbar. Die konzentrierte wäßrige Lösung ist gelb; sie wird beim Verdünnen farblos und zeigt dann grüne Fluorescenz. Auch die alkoh. Lösung fluoresciert grün. Die gelben Krystalle werden beim Übergießen mit konz. Salzsäure farblos. — Pikrat. Gelbe, schwach bläulich glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 213—214° (Zers.) (A., *J. pr.* [2] **71**, 53). Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe; die Lösung in stark verdünntem Alkohol fluoresciert grün.

7-Acetamino-2-methyl-chinolin, 7-Acetamino-chinaldin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 7-Amino-chinaldin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (A., *J. pr.* [2] **71**, 52). — Gelbe Nadeln (aus Essigester oder aus Alkohol + Äther). F: 192°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol; löslich in Säuren mit blauer Fluorescenz, die auf Zusatz von Alkalien verschwindet.

7-Benzamino-2-methyl-chinolin, 7-Benzamino-chinaldin $C_{17}H_{14}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 7-Amino-chinaldin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge unter Kühlung (A., *J. pr.* [2] **71**, 51). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 172—173°. Die salzsaure Lösung fluoresciert violettblau.

5. ***8-Amino-2-methyl-chinolin, 8-Amino-chinaldin*** $C_{10}H_{10}N_2$, Formel I. *B.* Durch Reduktion von 8-Nitro-chinaldin mit Zinn und konz. Salzsäure unterhalb 50° (DOEBNER, v. MILLER, *B.* **17**, 1701). — Prismen (aus Ligroin). F: 56° (D., v. M.). Mit Wasserdampf flüchtig (D., v. M.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und heißem Ligroin (D., v. M.). — Liefert bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Eisessig die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3484) (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2051). — $C_{10}H_{10}N_2+HCl$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser mit gelber Farbe (D., v. M.).

6. ***2-Amino-4-methyl-chinolin, 2-Amino-lepidin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[β-Phenyl-hydrazino]-4-methyl-chinolin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und rotem Phosphor (EPHRAIM, *B.* **25**, 2707). Entsteht in schlechter Ausbeute beim Erhitzen von 2-Chlor-4-methyl-chinolin mit alkoh. Ammoniak auf 200—230° (KLOTZ, *A.* **245**, 382). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 130—131° (KL.), 133° (E.). Kp: 320° (MARCKWALD, *A.* **279**, 18). Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol, schwer in heißem Wasser (KL.). — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und verd. Salzsäure, leichter in konz. Salzsäure (M.). — Sulfat. Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 155° (KL.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich (M.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 230° (KL.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: ca. 250° (KL.).

2-Anilino-4-methyl-chinolin, 2-Anilino-lepidin $C_{16}H_{14}N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Chlor-4-methyl-chinolin und Anilin bis nahe zum Sieden (KNORR, *A.* **236**, 103). — Blättchen (aus Alkohol). F: 129—130°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. F: 235°. Unlöslich in Salzsäure.

Lactam der N-[4-Methyl-chinolyl-(2)]-anthranilsäure (?), „Lepidylanthranil" $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BACKEBERG, *Soc.* **1933**, 390. — *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 2-Chlor-lepidin und Anthranilsäure (EPHRAIM, *B.* **25**, 2710). — Krystalle (aus Benzol). F: 213°. Löslich in Salzsäure, unlöslich in Ammoniak. — Einw. von siedender alkoholischer Kalilauge: E. — Pikrat. F: 217°.

7. ***6-Amino-4-methyl-chinolin, 6-Amino-lepidin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxy-lepidin mit Zinkchlorid-Ammoniak und Ammoniumchlorid im Rohr auf 200° (BUSCH, KOENIGS, *B.* **23**, 2685). Aus Oxycinchen $C_{19}H_{20}ON_2$ (Syst. No. 3514) beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak und Ammoniumchlorid im Rohr auf 200—210° (K., *B.* **23**, 2671). — Nadeln (aus Wasser). F: 169—170° (B., K.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Äther und heißem Wasser; die Lösung in Äther fluoresciert blau (K.). Beim Lösen in einer geringen Menge Mineralsäure entsteht eine gelbe, grünlich fluorescierende Lösung, die beim Versetzen mit überschüssiger Säure farblos wird (K.; B., K.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure und nachfolgenden Versetzen mit alkal. Zinnchlorür-Lösung Lepidin (K.). — Chloroplatinat. Krystallinisch. Schmilzt nicht bis 300° (B., K.).

8. ***7-Amino-4-methyl-chinolin, 7-Amino-lepidin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. Formel I.

I. II.

2-Chlor-7-amino-4-methyl-chinolin $C_{10}H_9N_2Cl$, Formel II. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 7-Amino-2-oxy-4-methyl-chinolin mit Phosphoroxychlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit warmer Salzsäure (BESTHORN, BYVANCK, *B.* **31**, 799). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 142—143°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit starker Fluorescenz. — Liefert beim Diazotieren, Reduzieren des Reaktionsprodukts mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung und Kochen des entstandenen Hydrazins mit Kupfersulfat-Lösung 2-Chlor-lepidin. — Die Salze mit Mineralsäuren sind gelb; sie fluorescieren in stark verdünnter wäßriger Lösung grün.

9. ***5-Amino-6-methyl-chinolin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-6-methyl-chinolin durch Kochen mit Eisenpulver und Essigsäure (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3657) oder durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung (ELBS, *Z. El. Ch.* **10**, 579). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 145° (N., T.). Sublimiert und destilliert unzersetzt (N., T.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in kaltem Wasser (N., T.).

5-Acetamino-6-methyl-chinolin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Amino-6-methyl-chinolin mit Eisessig und Acetanhydrid (N., T., *B.* **23**, 3658). — Nadeln (aus Wasser). F: 160°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Wasser.

10. ***8-Amino-6-methyl-chinolin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 8-Nitro-6-methyl-chinolin mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3670). — Nadeln. F: 62—64°. Sublimiert unzersetzt. Ist ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Orangefarbene Nadeln. Ziemlich schwer löslich.

8-Acetamino-6-methyl-chinolin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Amino-6-methyl-chinolin durch Behandlung mit Acetanhydrid und Eisessig bei Zimmertemperatur (N., T., *B.* **23**, 3670). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 91—92°.

5-Chlor-8-amino-6-methyl-chinolin $C_{10}H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-6-methyl-chinolin mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung, neben 8-Amino-6-methyl-chinolin (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3671). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°. Ist flüchtig mit Wasserdampf. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in siedendem Wasser. — Hydrochlorid. Orangegelb. Schwer löslich.

5-Chlor-8-acetamino-6-methyl-chinolin $C_{12}H_{11}ON_2Cl = NC_9H_4Cl(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-8-amino-6-methyl-chinolin durch Behandlung mit Acetanhydrid und Eisessig (N., T., *B.* **23**, 3672). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136—137°.

11. ***2-Amino-8-methyl-chinolin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 4—5-stündiges Erhitzen von 2-Chlor-8-methyl-chinolin mit Zinkchlorid-Ammoniak auf 200° (O. FISCHER, *B.* **35**, 3679). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser).

12. ***5-Amino-8-methyl-chinolin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 5-Nitro-8-methyl-chinolin mit Eisenpulver und Essigsäure (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3674). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 143° (N., TR.). — Liefert beim Erhitzen mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Pikrinsäure 10-Methyl-1.5-phenanthrolin (N., TR.). — Liefert ein rotes Monohydrochlorid und ein gelbes Dihydrochlorid (N., TR.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (N., SOMMERHOFF, *B.* **39**, 77).

5-Acetamino-8-methyl-chinolin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-8-methyl-chinolin beim Behandeln mit Acetanhydrid und Eisessig (N., TR., *B.* **23**, 3675). — Nadeln (aus Wasser). F: 187°.

13. ***7-Amino-8-methyl-chinolin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 7-Amino-8-methyl-chinolin-carbonsäure-(5) (MARCKWALD, *A.* **274**, 360). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 129°. Kp: 304°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser. — $2C_{10}H_{10}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Rotgelb. Schwer löslich. — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelb. Schwer löslich. — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rotgelb. Schwer löslich.

14. ***Aminoderivat des 8-Methyl-chinolins*** $C_{10}H_{10}N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH_2$ ***mit unbekannter Stellung der Aminogruppe.***

2-Chlor-x-amino-8-methyl-chinolin $C_{10}H_9N_2Cl = NC_9H_4Cl(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Chlor-x-nitro-8-methyl-chinolin (Bd. XX, S. 403) mit Zinnchlorür und Salzsäure (O. FISCHER, *B.* **35**, 3679). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 148°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser. Die gelben Lösungen der Salze fluorescieren rot.

3. Amine $C_{11}H_{12}N_2$.

1. ***7(?)-Amino-2.4-dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ROBERTS, TURNER, *Soc.* **1927**, 1834. — *B.* Aus m-Phenylen-bis-[acetylaceton-monoimid] (Bd. XIII, S. 44) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° oder beim Kochen mit Eisessig (MARCKWALD, *A.* **274**, 369). Beim Kochen äquimolekularer Mengen von m-Phenylendiamin und Acetylaceton in Eisessig (M.). — Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt unscharf zwischen 94° und 100° (M.). Ist äußerst hygroskopisch, zerfließt an der Luft und erstarrt wieder nach Aufnahme von $2H_2O$ zu gelben Nadeln (M.). Siedet

oberhalb 300° unter geringer Zersetzung (M.). — Salze: M. — $C_{11}H_{12}N_2 + HCl$. Krystallinisch. — $2C_{11}H_{12}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). — $C_{11}H_{12}N_2 + HNO_3$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln. Schwer löslich. — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 215—217°.

7(?)-Acetamino-2.4-dimethyl-chinolin $C_{13}H_{14}ON_2 = NC_9H_4(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 7(?)-Amino-2.4-dimethyl-chinolin mit Acetanhydrid (M., *A.* **274**, 371). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212°. — $2C_{13}H_{14}ON_2 + H_2Cr_2O_7$. Rote Nadeln.

N-Phenyl-N′-[2.4-dimethyl-chinolyl-(7?)]-thioharnstoff $C_{18}H_{17}N_3S = NC_9H_4(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 7(?)-Amino-2.4-dimethyl-chinolin und Phenylsenföl in Alkohol (M., *A.* **274**, 372). — Gelbes Krystallpulver. F: 173—174°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-p-Tolyl-N′-[2.4-dimethyl-chinolyl-(7?)]-thioharnstoff $C_{19}H_{19}N_3S = NC_9H_4(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (M., *A.* **274**, 372). — F: 142°.

2. ***7-Amino-2.8-dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch trockne Destillation von 7-Amino-2.8-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(5) (MARCKWALD, *A.* **274**, 363). — Krystalle (aus Wasser). F: 104°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. — $2C_{11}H_{12}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser.

3. ***6-Amino-5.8-dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von schwefelsaurem 2.5-Diamino-p-xylol mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (MARCKWALD, *B.* **23**, 1021). — Schwach aromatisch riechende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Sublimiert unzersetzt. Siedet weit oberhalb 300°. Ist sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf. Fast unlöslich in heißem Wasser und Ligroin, schwer in kaltem Alkohol, leichter löslich in Chloroform, Äther, Aceton und Benzol. — Die Salze färben in sehr verd. Lösung einen Fichtenspan rotgelb. — $C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl$. — $C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln. Sintert bei 182° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol.

6-Acetamino-5.8-dimethyl-chinolin $C_{13}H_{14}ON_2 = NC_9H_4(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Amino-5.8-dimethyl-chinolin mit Acetanhydrid (M., *B.* **23**, 1024). — Nadeln. F: 212°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Ligroin, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren. — Pikrat $C_{13}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 223—224°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

N-Phenyl-N′-[5.8-dimethyl-chinolyl-(6)]-thioharnstoff $C_{18}H_{17}N_3S = NC_9H_4(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 6-Amino-5.8-dimethyl-chinolin und Phenylsenföl (M., *B.* **23**, 1025). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 157—159°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser; leicht löslich in Mineralsäuren. — $2C_{18}H_{17}N_3S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver.

4. ***5-Amino-6.8-dimethyl-chinolin*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-6.8-dimethyl-chinolin durch Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure, mit Zinnchlorür und Salzsäure (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3683) oder durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung (ELBS, *Z. El. Ch.* **10**, 579). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91°; schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln (N., TR.). — Liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit und Salzsäure und Erhitzen der Diazo-Lösung 5-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin (N., TR.).

5-Acetamino-6.8-dimethyl-chinolin $C_{13}H_{14}ON_2 = NC_9H_4(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-6.8-dimethyl-chinolin durch Einw. von Acetanhydrid und Eisessig bei Zimmertemperatur (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3683). — Nadeln (aus Wasser). F: 201°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

4. Amine $C_{12}H_{14}N_2$.

1. ***7-Amino-4-methyl-3-äthyl-chinolin*** $C_{12}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-7-amino-4-methyl-3-äthyl-chinolin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7), Kaliumjodid und rotem Phosphor (BYVANCK, *B.* **31**, 2147). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 84°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol, Äther und Benzol, schwer

in Ligroin; löslich in Wasser mit grüner Fluorescenz. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (14% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad 7-Amino-4-methyl-3-äthyl-chinolin-sulfonsäure-(x). Gibt beim Diazotieren und Reduzieren des Reaktionsprodukts mit Zinnchlorür und Salzsäure das entsprechende Hydrazin, aus dem beim Erwärmen mit Kupfersulfat-Lösung auf dem Wasserbad 4-Methyl-3-äthyl-chinolin entsteht. — Gibt in verd. Schwefelsäure mit Kaliumdichromat eine dunkelrote Färbung. — $C_{12}H_{14}N_2 + HI$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich von 260° ab; F: 276°.

2-Chlor-7-amino-4-methyl-3-äthyl-chinolin $C_{12}H_{13}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem 7-Amino-2-oxy-4-methyl-3-äthyl-chinolin mit Phosphoroxychlorid auf 135—140° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer konzentrierter Salzsäure (Byvanck, *B.* **31**, 2146). — Nadeln (aus Ligroin). F: 138°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Benzol mit blauer Fluorescenz. — Reduziert Goldchlorid-Lösung beim Erwärmen. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7), Kaliumjodid und rotem Phosphor 7-Amino-4-methyl-3-äthyl-chinolin. — Die mineralsauren Salze sind leicht löslich; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

2. ***7(?)-Amino-2.4.6(?)-trimethyl-chinolin*** $C_{12}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 2.4-Diamino-toluol mit Acetylaceton auf 100° und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Combes, *C. r.* **108**, 1254). — Nadeln. F: 191°. Unlöslich in Wasser. — $C_{12}H_{14}N_2 + HCl$. Gelb. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystallmasse.

3. ***5(oder 7)-Amino-2.6.8-trimethyl-chinolin*** $C_{12}H_{14}N_2$, Formel I oder II. *B.* Bei der Reduktion von 5(oder 7)-Nitro-2.6.8-trimethyl-chinolin mit saurer Zinnchlorür-Lösung (Panajotow, *B.* **20**, 36). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich an der Luft.

5. **x-Amino-3.6-dimethyl-2-äthyl-chinolin** $C_{13}H_{16}N_2 = NC_9H_3(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von x-Nitro-3.6-dimethyl-2-äthyl-chinolin mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung (Harz, *B.* **18**, 3392). — Nadeln (aus Ligroin). F: 148—149°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Ligroin. — Hydrochlorid. Fast farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser mit gelbroter Farbe, schwer in konz. Salzsäure. Beim Erhitzen auf 100° entsteht ein rotes Produkt mit geringerem Chlorwasserstoff-Gehalt.

6. **5(oder 7)-Amino-3-n-amyl-2-n-hexyl-chinolin** $C_{20}H_{30}N_2$, Formel III oder IV. *B.* Beim Erwärmen von 5(oder 7)-Nitro-3-n-amyl-2-n-hexyl-chinolin mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (v. Miller, *B.* **24**, 1738). — Fast farblose Krystallmasse (aus Petroläther). F: 68—69°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Önanthol und alkoh. Salzsäure 3.7-Di-n-amyl-2.6-di-n-hexyl-1.5-phenanthrolin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3487). — $2C_{20}H_{30}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orangerote Blättchen. Verwittert an der Luft. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 180° und schmilzt bei 194° (Zers.).

8. Monoamine $C_nH_{2n-12}N_2$.

1. **2-[4-Amino-phenyl]-pyridin** $C_{11}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-[4-Nitro-phenyl]-pyridin mit Zinn und 25%iger Salzsäure (Kühling, *B.* **29**, 167; vgl. Forsyth, Pyman, *Soc.* **1926**, 2915). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol), die schnell rot werden (K.). F: 97°

bis 98° (korr.) (F., P.). — $C_{11}H_{10}N_2 + 2HCl$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Die Lösung in Alkohol ist gelb. Die Lösung in konz. Salzsäure ist farblos und wird beim Versetzen mit Wasser gelb (K.). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 218—219° (korr.; Zers.).

2. Amine $C_{13}H_{14}N_2$.

1. *2-[3-Amino-β-phenäthyl]-pyridin, α-[3-Amino-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthan, 3′-Amino-dihydro-α-stilbazol* $C_{13}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

α.β-Dibrom-α-[3-amino-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthan, 3′-Amino-α-stilbazol-dibromid $C_{13}H_{12}N_2Br_2 = NC_5H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 3′-Amino-α-stilbazol mit etwas mehr als 1 Mol Brom in Alkohol (FEIST, *Ar.* **240**, 254). — Nadeln (aus Äther). Sintert bei 86° und zersetzt sich bei 96°. — $C_{13}H_{12}N_2Br_2 + HCl$. Tafeln.

2. *4-[2-Amino-β-phenäthyl]-pyridin, α-[2-Amino-phenyl]-β-[γ-pyridyl]-äthan, 2′-Amino-dihydro-γ-stilbazol* $C_{13}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2′-Nitro-γ-stilbazol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150° (LÖWENSOHN, *B.* **40**, 4861). — Nadeln (aus Äther). F: 76°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{13}H_{14}N_2 + 2HCl$. F: 247°. — Pikrat $C_{13}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (am Pyridinring, N)

3. *4-[3-Amino-β-phenäthyl]-pyridin, α-[3-Amino-phenyl]-β-[γ-pyridyl]-äthan, 3′-Amino-dihydro-γ-stilbazol* $C_{13}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3′-Nitro-γ-stilbazol beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 135—150° oder beim Reduzieren mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLAENDER, *B.* **38**, 2840). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127—129°.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (am Pyridinring, N)

4. *2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin* $C_{13}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Glühen des Calciumsalzes der 2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (LEPETIT, *G.* **17**, 471). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. Löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol und in Säuren. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 160°. — $C_{13}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

$C_6H_4 \cdot NH_2$; $CH_3 \cdot$ N $\cdot CH_3$

2.6-Dimethyl-4-[3-acetamino-phenyl]-pyridin $C_{15}H_{16}ON_2 = NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin mit Acetanhydrid (L., *G.* **17**, 472). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Alkohol). F: 76°.

5. *6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-7.8-benzo-chinolin* („p-Amino-tetrahydro-α-naphthochinolin") $C_{13}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Reduzieren von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[1.2.3.4-tetrahydro-7.8-benzo-chinolin] mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2479). — Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Unbeständig. — Beim Verschmelzen des Hydrochlorids mit salzsaurem Anilin, Anilin und 4-Amino-azobenzol entsteht eine violettrote Schmelze, die sich mit violetter Farbe und rotvioletter Fluorescenz in Alkohol löst. — Gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung. — $C_{13}H_{14}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Schmilzt nicht bis 300°. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, sehr schwer in konz. Salzsäure.

$H_2N \cdot$; CH_2; CH_2; CH_2; NH

3. 4-Methyl-2-[4-amino-β-phenäthyl]-pyridin, α-[4-Amino-phenyl]-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, 4′-Amino-4-methyl-dihydro-α-stilbazol $C_{14}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel.

CH_3; N; $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

α.β-Dibrom-α-[4-amino-phenyl]-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, 4′-Amino-4-methyl-α-stilbazol-dibromid $C_{14}H_{14}N_2Br_2 = NC_5H_3(CH_3) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4′-Amino-4-methyl-α-stilbazol und Brom (KNICK, *B.* **35**, 2793). — Kryställchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 157°.

9. Monoamine $C_nH_{2n-14}N_2$.

1. Amine $C_{12}H_{10}N_2$.

1. *2-Amino-carbazol* $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Überleiten von 2.4'-Diamino-diphenyl über schwach glühenden Kalk (BLANK, *B.* **24**, 306). — Nadeln (aus Wasser). F: 238°.

2. *3-Amino-carbazol* $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitroso-carbazol (Bd. XX, S. 437) durch Reduktion mit Schwefelammonium in Alkohol (SCHOTT, D. R. P. 134983; *C.* **1902** II, 1165; *Frdl.* **6**, 61). Beim Erwärmen von 3-Nitro-carbazol mit Zinn und Salzsäure (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **21** II, 380) oder mit $Na_2S_2O_4$ in alkoh. Kalilauge (ZIERSCH, *B.* **42**, 3798). Durch Reduktion von 9-Nitroso-3-nitro-carbazol mit Zinn und verd. Salzsäure (RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1679). Aus 1-Phenyl-5-amino-benztriazol beim Destillieren (ULLMANN, *B.* **31**, 1697) oder beim Erhitzen mit Paraffinöl auf 320—330° (DELÉTRA, ULLMANN, *C.* **1904** I, 1570; U., *A.* **332**, 99). — Krystalle (aus Alkohol, Xylol oder Anilin). F: 246—248° (Zers.) (M., L.), 254° (D., U.; U., *A.* **332**, 100); wird bei 240° schwarz und schmilzt bei 259° (korr.; Zers.) (R., ST.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin, Äther und Benzol (D., U.; M., L.). Die Lösungen in Äther und Alkohol fluorescieren violett (D., U.). — Wird am Licht rasch dunkel (Z.; M., L.). Überführung in Azofarbstoffe: Z.; R., ST. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung, die durch Zusatz von Salpetersäure in Purpurrot übergeht (D., U.; U.). Das salzsaure Salz gibt mit Ligninsubstanz eine rote Färbung (R., ST.). — $C_{12}H_{10}N_2+HCl$. Farbloses Krystallpulver. Zersetzt sich langsam am Tageslicht (R., ST.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in konz. Salzsäure (R., ST.). — $2C_{12}H_{10}N_2+2HCl+SnCl_4$. Gelbliche Blättchen (aus verd. Salzsäure) (M., L.). — $2C_{12}H_{10}N_2+2HCl+PtCl_4$. Grünbraun (M., L.). — Pikrat $C_{12}H_{10}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Wird bei 100° gelb und schmilzt bei 220° (Zers.) (D., U.). Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol.

3-Benzalamino-carbazol $C_{19}H_{14}N_2 = HNC_{12}H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-carbazol mit Benzaldehyd auf 120—140° (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **21** II, 383). — Grünlichgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 209—210°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

3-Acetamino-carbazol $C_{14}H_{12}ON_2 = HNC_{12}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-carbazol mit Acetanhydrid (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **21** II, 385; DELÉTRA, ULLMANN, *C.* **1904** I, 1570; U., *A.* **332**, 101). — Blättchen (aus Alkohol). F: 213—214° (M., L.), 217° (D., U.; U.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kalter verdünnter Essigsäure, sehr schwer in kaltem Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (M., L.; D., U.; U.).

9-Acetyl-3-acetamino-carbazol oder **3-Diacetylamino-carbazol** $C_{16}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NC_{12}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ oder $HNC_{12}H_7\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben 9-Acetyl-3-diacetylamino-carbazol beim Erhitzen von 3-Amino-carbazol mit Acetanhydrid auf 180° (RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1684). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199,5° (korr.).

9-Acetyl-3-diacetylamino-carbazol $C_{18}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NC_{12}H_7\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 174,5° (korr.) (R., ST., *B.* **34**, 1684). Schwerer löslich in Äther als die Diacetylverbindung.

3-Benzamino-carbazol $C_{19}H_{14}ON_2 = HNC_{12}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 3-Amino-carbazol und Benzoesäureanhydrid auf 160—200° (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **21** II, 384). — Tafeln (aus Eisessig). F: 250—251°.

9-Nitroso-3-acetamino-carbazol $C_{14}H_{11}O_2N_3 = ON\cdot NC_{12}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kaliumnitrit auf 3-Acetamino-carbazol in 50%iger Essigsäure bei 70—80° (MAZZARA, LEONARDI, *G.* **21** II, 386). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 162—164° (Zers.). Löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in Petroläther, Benzol und verd. Essigsäure. — Liefert beim Behandeln mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung 3-Acetamino-carbazol. — Ist mit grüner Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

9-Acetyl-x-nitro-3-acetamino-carbazol oder **x-Nitro-3-diacetylamino-carbazol** $C_{16}H_{13}O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NC_{12}H_6(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ oder $HNC_{12}H_6(NO_2)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 9-Acetyl-3-diacetylamino-carbazol beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in Eisessig (RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1684). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 199,5° (korr.).

2. Amine $C_{13}H_{12}N_2$.

1. ***2-[2-Amino-styryl]-pyridin, α-[2-Amino-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthylen, 2'-Amino-α-stilbazol*** $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2'-Nitro-α-stilbazol mit Zink und Salzsäure (FEIST, *Ar.* **240**, 256). — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 250—254°. Leicht löslich in Wasser.

$C_5H_4N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

2. ***2-[3-Amino-styryl]-pyridin, α-[3-Amino-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthylen, 3'-Amino-α-stilbazol*** $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3'-Nitro-α-stilbazol mit Zink und Salzsäure (FEIST, *Ar.* **240**, 254) oder mit Eisen und Salzsäure (SCHUFTAN, *B.* **23**, 2717). — Wasserhaltige Nadeln. F: 85°; leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser (SCH.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3'-Amino-α-stilbazolin (SCH.). — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 240°; wird an der Luft allmählich rot (F.). — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure (SCH.).

$C_5H_4N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

3. ***2-[4-Amino-styryl]-pyridin, α-[4-Amino-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthylen, 4'-Amino-α-stilbazol*** $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4'-Nitro-α-stilbazol mit Zink und Salzsäure (FEIST, *Ar.* **240**, 251) oder mit Zinn und Salzsäure (BAUMERT, *B.* **39**, 2972). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138—139°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (B.). — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schmilzt nicht bis 260° (F.). — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + 2SnCl_2$. Krystalle. F: 198—199° (B.). — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (B.).

$C_5H_4N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

4'-Acetamino-α-stilbazol $C_{15}H_{14}ON_2 = NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Amino-α-stilbazol bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Wasser (BAUMERT, *B.* **39**, 2973). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170—171°.

N.N'-Di-[α-stilbazyl-(4')]-thioharnstoff $C_{27}H_{22}N_4S = (NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 4'-Amino-α-stilbazol und Schwefelkohlenstoff in alkoh. Kalilauge (BAUMERT, *B.* **39**, 2972). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180—181°. — $C_{27}H_{22}N_4S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Flocken.

4. ***4-[2-Amino-styryl]-pyridin, α-[2-Amino-phenyl]-β-[γ-pyridyl]-äthylen, 2'-Amino-γ-stilbazol*** $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2'-Nitro-γ-stilbazol mit Zinn und verd. Salzsäure (LÖWENSOHN, *B.* **40**, 4861). — Die aus den Salzen in Freiheit gesetzte Base geht an der Luft sofort in die Verbindung mit Kohlendioxyd über. — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl$. Nadeln. F: 205°. — $C_{13}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 140°. — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + 2SnCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 155°. — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 238°. — Verbindung mit Kohlendioxyd $2C_{13}H_{12}N_2 + CO_2 + H_2O$. F: 76°.

$NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

5. ***4-[4-Amino-styryl]-pyridin, α-[4-Amino-phenyl]-β-[γ-pyridyl]-äthylen, 4'-Amino-γ-stilbazol*** $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Nitro-γ-stilbazol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BAUMERT, *B.* **39**, 2973). — F: 138—139°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 257—258° (Zers.). — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + 2SnCl_2$. F: 198—199°. — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt oberhalb 300°.

$NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

N.N'-Di-[γ-stilbazyl-(4')]-thioharnstoff $C_{27}H_{22}N_4S = (NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$. *B.* Aus 4'-Amino-γ-stilbazol beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge (BAUMERT, *B.* **39**, 2973). — F: 195—196°. — $C_{27}H_{22}N_4S + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt über 300°.

3. Amine $C_{14}H_{14}N_2$.

1. ***4-Methyl-2-[4-amino-styryl]-pyridin, α-[4-Amino-phenyl]-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 4'-Amino-4-methyl-α-stilbazol*** $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4'-Nitro-4-methyl-α-stilbazol mit Zinn und Salzsäure (KNICK, *B.* **35**, 2793). — Hellgelbe Krystalle. F: 119°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer löslich in Schwefelkohlenstoff. — $C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. Blättchen. Zersetzt sich bei 208°. — $C_{14}H_{14}N_2 + HCl + HgCl_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 176°. — $2C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. Bräunt sich bei 280°, ohne zu schmelzen.

$CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

2. ***2-Methyl-6-[2-amino-styryl]-pyridin, α-[2-Amino-phenyl]-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 2'-Amino-6-methyl-α-stilbazol*** $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2'-Nitro-6-methyl-α-stilbazol mit Zinn und Salzsäure (Ahrens, Luther, *B.* **40**, 3403). — Gelbe Nadeln. F: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl$. Gelbliche Blättchen. F: 234—235°. — $C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + 2HgCl_2$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 164°. — $C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + 2SnCl_2$. Orangefarbene Nadeln. F: 278°. — $C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Flockiger Niederschlag. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — Verbindung mit Kohlendioxyd $2C_{14}H_{14}N_2 + CO_2 + H_2O$.

$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3N \cdot CH_3$

3. ***2-Methyl-6-[4-amino-styryl]-pyridin, α-[4-Amino-phenyl]-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 4'-Amino-6-methyl-α-stilbazol*** $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4'-Nitro-6-methyl-α-stilbazol mit Zinn und Salzsäure (Ahrens, Luther, *B.* **40**, 3404). — Hellbraune Nadeln. F: 139—140°. — $C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl$. Gelbbraune Nadeln. Zersetzt sich bei 265°. — $C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + 2HgCl_2$. Rotbraune Nadeln. F: 260° (Zers.). — $C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + 2SnCl_2$. Braune Nadeln. F: 188° bis 189°. — $C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbrauner Niederschlag.

$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3N \cdot CH_3$

4. **2-[3-Amino-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_4 \langle {CH_2 \cdot CH_2 \atop NH \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2}$. *B.* Durch Reduktion von 2-[3-Nitro-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin oder von 2-[3-Amino-phenyl]-chinolin mit Zinn und konz. Salzsäure (v. Miller, Kinkelin, *B.* **18**, 1906, 1907). — Dicker Sirup. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung, dagegen nicht Fehlingsche Lösung. Einw. von salpetriger Säure: v. M., K. — $C_{15}H_{16}N_2 + 2HCl$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kalter Salzsäure.

5. **3-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_4 \langle {CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \atop NH \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2}$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-chinolin mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. Miller, Kinkelin, *B.* **19**, 535). — Weder die freie Base noch ihre Salze konnten krystallinisch erhalten werden.

1-Acetyl-3-methyl-2-[3-acetamino-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{20}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4 \langle {CH_2 \text{———} CH \cdot CH_3 \atop N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (v. M., K., *B.* **19**, 535). — Prismen (aus Alkohol). F: 178°. Unlöslich in Säuren.

10. Monoamine $C_nH_{2n-16}N_2$.

1. Amine $C_{13}H_{10}N_2$.

1. ***2-Amino-acridin*** $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-acridin (Bd. XX, S. 462) mit Zinn und Salzsäure (Anschütz, *B.* **17**, 437). — Nadeln (aus Wasser). F: 209°. Leicht löslich in Alkohol und Äther mit grüner Fluorescenz. — Pikrat. Dunkelrote Prismen (aus Alkohol).

2. ***3-Amino-acridin*** $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

3-Diäthylamino-acridin $C_{17}H_{18}N_2 = NC_{13}H_8 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-benzylalkohol mit 3-Diäthylamino-phenol im Kohlendioxyd-Strom auf 210° (Ullmann, Baezner, *B.* **35**, 2672). — Gelb. Leicht löslich in Äther und Benzol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot übergeht. — Pikrat $C_{17}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln.

3-Anilino-acridin $C_{19}H_{14}N_2 = NC_{13}H_8 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 4—5-stündigem Erhitzen von N.N'-Diphenyl-m-phenylendiamin mit 90%iger Ameisensäure und Zinkchlorid im Rohr auf 250° (Besthorn, Curtman, *B.* **24**, 2042). — Braunrote Nadeln (aus Toluol). F: 175°

bis 176°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol. Die Lösungen fluorescieren grün. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 250° 3-Oxy-acridin. — Die Salze sind rot. Sie sind leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, fast unlöslich in konz. Säuren. Ihre Lösungen fluorescieren nicht.

3. ***4-Amino-acridin*** $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Amino-acridon mit Natrium in siedendem Amylalkohol (ULLMANN, MAAG, *B.* **40**, 2522). — Gelbbraune Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, löslich in verd. Salzsäure mit rotvioletter Farbe. — Pikrat $C_{13}H_{10}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Violette Blättchen. F: 206° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, leicht in Aceton und Nitrobenzol.

4. ***9-Amino-acridin*** $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

9-Anilino-acridin-hydroxymethylat $C_{20}H_{18}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_8\cdot NH\cdot C_6H_5$. — Salze vgl. unter N-Methyl-acridon-anil (Bd. XXI, S. 336).

9-β-Naphthylamino-acridin-hydroxymethylat $C_{24}H_{20}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_8\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. — Salze vgl. unter N-Methyl-acridon-β-naphthylimid (Bd. XXI, S. 336).

5. ***x'-Amino-[benzo-1'.2':7.8-chinolin]***[1] ***vom Schmelzpunkt 151°***, „Amino-α-naphthochinolin" vom Schmelzpunkt 151° $C_{13}H_{10}N_2 = NC_{13}H_8\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von x'-Nitro-[benzo-1'.2':7.8-chinolin] vom Schmelzpunkt 230° (Bd. XX, S. 463) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (HAID, *M.* **27**, 330). — Farblose Blättchen oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 151°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol mit gelber Farbe. Reagiert gegen Lackmus neutral. — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in Wasser Chinolin-dicarbonsäure-(7.8). — Hydrochlorid. Farblose Prismen. Beginnt bei 215° sich zu zersetzen. Sehr leicht löslich in Wasser mit blutroter Farbe; leicht löslich in Salzsäure.

6. ***x'-Amino-[benzo-1'.2':7.8-chinolin]***[1] ***vom Schmelzpunkt 175°***, „Amino-α-naphthochinolin" vom Schmelzpunkt 175° $C_{13}H_{10}N_2 = NC_{13}H_8\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von x'-Nitro-[benzo-1'.2':7.8-chinolin] vom Schmelzpunkt 175° (Bd. XX, S. 464) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (HAID, *M.* **27**, 332). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175°. — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in Wasser Chinolin-dicarbonsäure-(7.8). — Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Verfärbt sich bei 230°, zersetzt sich teilweise bei 270°. Leicht löslich in Wasser mit blutroter Farbe; schwer löslich in verd. Salzsäure.

7. ***3'-Amino-[benzo-1'.2':5.6-chinolin]***[1], „Amino-β-naphthochinolin" $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3'-Nitro-[benzo-1'.2':5.6-chinolin] mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (CLAUS, BESSELER, *J. pr.* [2] **57**, 65). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 158°. Löslich in überschüssigen Säuren mit roter Farbe. — $C_{13}H_{10}N_2+HCl$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure).

Hydroxymethylat $C_{14}H_{14}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_8\cdot NH_2$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 3'-Amino-[benzo-1'.2':5.6-chinolin] und Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (CL., B., *J. pr.* [2] **57**, 66). — $C_{14}H_{13}N_2\cdot Cl+2H_2O$. Rote Krystalle. F: 256°. — $C_{14}H_{13}N_2\cdot I+2H_2O$. Dunkelrote Säulen und Prismen (aus Wasser). F: 237°.

2. Amine $C_{14}H_{12}N_2$.

1. ***3-Amino-2-phenyl-indol*** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<^{C(NH_2)}_{NH}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 3-Oximino-2-phenyl-indolenin mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, SCHMITT, *B.* **21**, 1074; vgl. a. CASTELLANA, D'ANGELO, *R. A. L.* [5] **14** II, 147; *G.* **36** II, 59). Aus 3-Oximino-2-phenyl-indolenin-1-oxyd beim Behandeln mit Zinkstaub und alkoh. Essigsäure, beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in Alkohol oder beim Kochen mit

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Schwefelammonium in Ammoniak (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **15** II, 764; vgl. a. A., A., *R. A. L.* [5] **13** I, 256). — Nadeln (aus Benzol). F: 180° (Zers.) (C., D'A.; A., A., *R. A. L.* [5] **15** II, 765), 174° (unkorr.) (F., SCH.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, fast unlöslich in Wasser (F., SCH.). — Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft violett (F., SCH.). Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Kochen (F., SCH.). Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Natriumnitrit in Essigsäure 3-Diazo-2-phenyl-indol (s. u.) (ANGELI, D'A., *R. A. L.* [5] **13** I, 259; C., D'A., *R. A. L.* [5] **14** II, 148; *G.* **36** II, 60). — Färbt einen Fichtenspan orange (F., SCH.).

3-Diazo-2-phenyl-indol $C_{14}H_9N_3$, Formel I oder II. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-2-phenyl-indol mit 1 Mol Natriumnitrit in Essigsäure (ANGELI, D'ANGELO, *R. A. L.* [5] **13** I, 259; CASTELLANA, D'ANGELO, *R. A. L.* [5] **14** II, 148; *G.* **36** II, 60; vgl. a. ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** II, 790; ANGELICO, *R. A. L.* [5] **17** II, 655; *G.* **39** II, 134). — Orangegelbe Prismen (aus Petroläther). F: 115° (Zers.) (A., D'A.; CA., D'A.). — Ist sehr veränderlich am Licht (CA., D'A.). Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther oder Alkali 2-Phenyl-indol (CA., D'A.). Beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure entsteht „Azophenylindol" (Bd. XX, S. 347) (CA., D'A.). — $C_{14}H_9N_3+HCl$. Gelbe Nadeln. F: 175° (CA., D'A.). — $C_{14}H_9N_3+CrO_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: ca. 255° (CA., D'A.). — $C_{14}H_9N_3+HNO_3$. Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 164—165° (CA., D'A.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (Zers.) (CA., D'A.).

I. $C_6H_4\langle C(N_2)(N) \rangle C\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_4<{}^{C(:N_2)}_{N}>C\cdot C_6H_5$

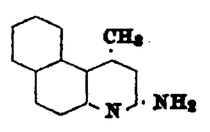
1-Äthyl-3-amino-2-phenyl-indol $C_{16}H_{16}N_2 = C_6H_4<{}^{C(NH_2)}_{N(C_2H_5)}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Äthyl-3-nitro-2-phenyl-indol mit Zink und alkoh. Essigsäure (CASTELLANA, D'ANGELO, *R. A. L.* [5] **14** II, 148; *G.* **36** II, 60). — Pikrat $C_{16}H_{16}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 173°.

2. ***6-Amino-2-phenyl-indol*** $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Phenyl-[2.4-dinitro-benzyl]-keton mit Zinnchlorür in einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig (BORSCHE, *B.* **42**, 611). — Krystalle (aus Essigester). F: 240°. Schwer löslich in Äther. — Ist sehr unbeständig. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Salzsäure). Zersetzt sich rasch an der Luft unter Grünfärbung.

3. ***3-Amino-9-methyl-acridin*** $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

3-Anilino-9-methyl-acridin $C_{20}H_{16}N_2 = NC_{13}H_7(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen von N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-m-phenylendiamin mit Zinkchlorid auf 250° (BESTHORN, CURTMAN, *B.* **24**, 2044). — Braunrote Krystalle (aus Toluol). F: 215—216°. Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwerer in Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 250° 3-Oxy-9-methyl-acridin.

4. ***2-Amino-4-methyl-5.6-benzo-chinolin, 2-Amino-5.6-benzo-lepidin*** $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.



2-Anilino-4-methyl-5.6-benzo-chinolin, 2-Anilino-5.6-benzo-lepidin $C_{20}H_{16}N_2 = NC_{13}H_7(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol 2-Chlor-5.6-benzo-lepidin mit 2 Mol Anilin (EPHRAIM, *B.* **25**, 2708). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

3. **3-Amino-2.7-dimethyl-acridin** $C_{15}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160—170° unter Luftzutritt (ULLMANN, *B.* **36**, 1025; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 107517; *C.* **1900** I, 1054; *Frdl.* **5**, 380). Über die Bildung von 3-Amino-2.7-dimethyl-acridin aus 4.6.6'-Triamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan durch Abspaltung von Ammoniak und gleichzeitige Oxydation vgl. H. F., D. R. P. 107626; *C.* **1900** I, 1179; *Frdl.* **5**, 378. — Gelbbraune Krystalle (aus Toluol). F: 244° (U.), ca. 245° (H. F., D. R. P. 107517). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in verd. Essigsäure und Wasser, schwer in Benzol; die Lösungen

sind gelb und fluorescieren grün (U.; H. F., D. R. P. 107517). — Färbt tannierte Baumwolle orangegelb (U.; H. F., D. R. P. 107517). — $C_{15}H_{14}N_2+HCl$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in warmem Wasser mit orangegelber Farbe (U.).

Hydroxymethylat, 3-Amino-2.7.10-trimethyl-acridiniumhydroxyd $C_{16}H_{18}ON_2$ bezw. **3-Amino-9-oxy-2.7.10-trimethyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{16}H_{18}ON_2$ bezw. **3-Imino-2.7.10-trimethyl-3.10-dihydro-acridin** $C_{16}H_{16}N_2$, Formel I bezw. II bezw. III. Die Konstitution der Salze entspricht der Formel I, die der Carbinolbase der Formel II, die der Anhydrobase der Formel III. — *B.* Die Carbinolbase entsteht, wenn man 3-Acetamino-2.7.10-trimethyl-acridiniumjodid (s. u.) mit verd. Ammoniak behandelt, den entstandenen

I. II. III.

Niederschlag mit 25%iger Schwefelsäure kocht und das Reaktionsgemisch in Ammoniak eingießt (Fox, Hewitt, *Soc.* **85**, 532). — Rötliche Nadeln (aus Aceton + Benzol). Schmilzt bei 210° unter Abgabe von Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Petroläther; die Lösungen werden bei Zusatz von Säuren dunkel. — Färbt sich beim Aufbewahren dunkel. Beim Erhitzen der Lösung in Nitrobenzol bis nahe zum Sieden entsteht die Anhydrobase (s. u.). Beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man das Chlorid. — Chlorid $C_{16}H_{17}N_2\cdot Cl$. Dunkelrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe.

Anhydrobase $C_{16}H_{16}N_2$ (vgl. o. Formel III). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Dunkelroter Niederschlag (aus Nitrobenzol mit Petroläther gefällt). Schmilzt nicht bis 250° (F., H., *Soc.* **85**, 533). Unlöslich in Aceton und Benzol; löslich in Säuren.

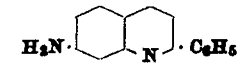
3-Acetamino-2.7-dimethyl-acridin $C_{17}H_{16}ON_2 = NC_{13}H_6(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-2.7-dimethyl-acridin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Ullmann, *B.* **36**, 1026). — Gelbliches Krystallpulver (aus Benzol). F: 258°. Leicht löslich in Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, schwer in Alkohol.

Hydroxymethylat, 3-Acetamino-2.7.10-trimethyl-acridiniumhydroxyd $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_6(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. — Jodid $C_{18}H_{19}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Acetamino-2.7-dimethyl-acridin mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 110° bis 120° (Fox, Hewitt, *Soc.* **85**, 532). Sehr dunkle Nadeln, die keinen bestimmten Schmelzpunkt haben. Löslich in Wasser. Beim Behandeln mit Ammoniak, nachfolgenden Kochen mit 25%iger Schwefelsäure und Eingießen des erhaltenen Reaktionsgemisches in Ammoniak entsteht 3-Amino-2.7.10-trimethyl-acridiniumhydroxyd (s. o.).

11. Monoamine $C_nH_{2n-18}N_2$.

1. Amine $C_{15}H_{12}N_2$.

1. *7-Amino-2-phenyl-chinolin* $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.



7(?)-Dimethylamino-2-phenyl-chinolin $C_{17}H_{16}N_2 = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von 7(?)-Dimethylamino-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3439) (Doebner, Ferber, *A.* **281**, 23). — Brauner Sirup. Löslich in Alkohol. — $2C_{17}H_{16}N_2+H_2Cr_2O_7$. Roter Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100°. — $2C_{17}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4+1^1/_2H_2O$. Rote, mikroskopische Krystalle. — Pikrat $C_{17}H_{16}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Hellrote, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 180°.

2. *2-[3-Amino-phenyl]-chinolin* $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Zinn und konz. Salzsäure auf 2-[3-Nitrophenyl]-chinolin in Alkohol auf dem Wasserbad (v. Miller, Kinkelin, *B.* **18**, 1904). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Methanol, schwer in Ligroin, sehr schwer in kaltem Wasser. Bildet basische, intensiv gelbe und neutrale, farblose Salze. — Gibt beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure in Gegenwart von Alkohol 2-[3-Amino-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Beim Erhitzen mit Glycerin und o-Nitro-phenol in konz. Schwefelsäure erhält man die beiden isomeren Dichinolyle-(2.5′ oder 2.7′) von den Schmelzpunkten 159° bezw. 115° (Syst. No. 3491). — $C_{15}H_{12}N_2+H_2SO_4+2H_2O$. Prismen (aus verd. Schwefelsäure). Unlöslich in Alkohol, leicht

löslich in heißer, schwer in kalter verdünnter Schwefelsäure, löslich in Wasser mit gelber Farbe unter teilweiser Hydrolyse. Wird beim Erhitzen auf 100° unter Abgabe des Krystallwassers hochrot. — $C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Dunkelgelbe Krystalle.

3. ***2-[4-Amino-phenyl]-chinolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf Chinolin-hydrochlorid bei 180° bis 200° (JELLINEK, *M.* 7, 351; vgl. CLAUS, *B.* 14, 1940) oder bei 160° bis 180° unter Durchleiten von Sauerstoff in Gegenwart von platiniertem Asbest, neben Dichinolyl-(2.6') (WEIDEL, *M.* 8, 123, 139). — Nadeln (aus Wasser). F: 136,5° (unkorr.) (J.), 138° (unkorr.) (W.). Destilliert unzersetzt; leicht löslich Benzol, Xylol, Äther, Alkohol und Chloroform, löslich in siedendem Wasser (J.). — Liefert beim Diazotieren mit Kaliumnitrit in salzsaurer Lösung und nachfolgenden Aufkochen der Diazo-Lösung 2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 138), 2-[3-Nitro-4-oxy-phenyl]-chinolin und x-Oxy-[2-(4-oxy-phenyl)-chinolin] (Bd. XXI, S. 190) (W.). Beim Erhitzen mit Glycerin und Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure auf 180° erhält man Dichinolyl-(2.6') (W.). — $C_{15}H_{12}N_2 + HCl$. Gelb. Färbt Seide (W.). — $C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl$. Farblose Nadeln (J.). — $C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120°). Gelbliche Plättchen (J.).

Hydroxymethylat $C_{16}H_{16}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. — Jodid $C_{16}H_{15}N_2 \cdot I$. *B.* Aus 2-[4-Amino-phenyl]-chinolin und Methyljodid bei 100° (JELLINEK, *M.* 7, 355). Rotgelbe, mikroskopische Nadeln. F: 220° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Monoacetylderivat $C_{17}H_{14}ON_2 = NC_9H_6 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-[4-Amino-phenyl]-chinolin mit Acetanhydrid (WEIDEL, *M.* 8, 126). — Blättchen (aus Alkohol). F: 189° (unkorr.).

4. ***2-Amino-3-phenyl-chinolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Acetamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 26) mit Benzylcyanid und Natriumäthylat-Lösung (PSCHORR, *B.* 31, 1293). Durch Reduktion von 2-Nitro-α-phenyl-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 695) mit Zinn und Salzsäure (P., WOLFES, *B.* 32, 3402). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155—156° (korr.); siedet oberhalb 360° fast unzersetzt; leicht löslich in warmem Alkohol, kaltem Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform, Äther und Eisessig, schwer in Ligroin und heißem Wasser (P.). — Liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad 3-Phenyl-carbostyril (Bd. XXI, S. 138) (P.). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (P.).

2-Amino-3-[4-nitro-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{11}O_2N_3 = NC_9H_5(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt eine alkoh. Lösung von 2-Acetamino-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril (Bd. XIV, S. 545) mit 11%iger Natronlauge in der Wärme (PSCHORR, *B.* 31, 1292) oder mit rauchender Salzsäure bei 100° (P., WOLFES, *B.* 32, 3403). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 258° (korr.). Löslich in etwa 200 Tln. heißem Alkohol, ziemlich leicht in der Wärme in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Ligroin und in heißem Wasser (P.). — $C_{15}H_{11}O_2N_3 + HCl$. Schwer löslich in warmen verdünnten Säuren (P.). — Pikrat. Nadeln. F: 279° (korr.) (P., W.).

2-Acetamino-3-[4-nitro-phenyl]-chinolin $C_{17}H_{13}O_3N_3 = NC_9H_5(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine Suspension von 2-Acetamino-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäurenitril (Bd. XIV, S. 545) in Alkohol mit 11%iger Natronlauge (PSCHORR, *B.* 31. 1291). — Blättchen (aus Alkohol). F: 219—220° (korr.). Löslich in etwa 50 Tln. heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, Essigester, Aceton, Benzol, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Ligroin; leicht löslich in heißem Eisessig und verd. Salzsäure.

5. ***6-Amino-4-phenyl-chinolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Nitroso-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Bd. XXI, S. 343) mit 10%iger Salzsäure (KOENIGS, MEIMBERG, *B.* 28, 1044; Höchster Farbw., D. R. P. 79385; *Frdl.* 4, 1143). — Nadeln (aus Chloroform). F: 205°. Löslich in Äther mit blauer, in Alkohol mit blaugrüner Fluorescenz. — $C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Salzsäure). Ist bei 260° noch nicht geschmolzen. — Pikrat. Dunkelgelbe Nadeln. F: 233—234°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

6. ***4-[3-Amino-phenyl]-chinolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* 27, 3043. — *B.* Bei der Reduktion von 4-[3-Nitro-phenyl]-chinolin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (KOENIGS, NEF, *B.* 20, 628). — Prismen (aus Alkohol).

F: 198°; unzersetzt flüchtig (K., N.). Sehr schwer löslich in Äther mit blauvioletter Fluorescenz, schwer in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Chloroform (K., N.). — Gibt beim Erhitzen mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol auf 170—190° Dichinolyl-(4.5′ oder 4.7′) (Syst. No. 3491) (K., N.). — Die neutralen Salze sind farblos; die basischen Salze sind intensiv gelb und färben Wolle (K., N.).

7. *4-[4-Amino-phenyl]-chinolin* $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Besthorn, Jaeglé, *B.* **27**, 909. — *B.* Bei der Reduktion von 4-[4-Nitro-phenyl]-chinolin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (Koenigs, Nef, *B.* **20**, 627). — Blättchen (aus Alkohol). F: 150°; unzersetzt flüchtig (K., N.). Schwer löslich in Äther, sehr leicht in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform; die äther. Lösung fluoresciert blauviolett (K., N.). Die basischen Salze sind intensiv gelb, die neutralen farblos (K., N.). — Liefert beim Erhitzen mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol auf 170—190° Dichinolyl-(4.6′) (Syst. No. 3491) (K., N.).

8. *6-[x-Amino-phenyl]-chinolin* $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 6-Oxy-2-[4-amino-phenyl]-chinolin beim Einleiten von Sauerstoff in ein Gemisch von 6-Oxy-chinolin-hydrochlorid, Anilin, Anilin-hydrochlorid und platiniertem Asbest bei 220—230° (Weidel, v. Georgievics, *M.* **9**, 139). — Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (v. Lang; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 771). F: 182°. Fast unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Liefert in schwefelsaurer Lösung bei der Einw. von Permanganat in der Siedehitze in geringer Menge 2-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3) (S. 214) und Chinolin-carbonsäure-(6) (S. 79). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich nach Zusatz von Salpetersäure tief violett.

9. *1-Amino-3-phenyl-isochinolin* $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

1-Anilino-3-phenyl-isochinolin $C_{21}H_{16}N_2 = NC_9H_5(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-3-phenyl-isochinolin mit Anilin (Ephraim, *B.* **25**, 2709). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. — Pikrat $C_{21}H_{16}N_2+C_6H_3O_7N_3$. F: 202°.

10. *4-Amino-3-phenyl-isochinolin* $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-4-nitro-3-phenyl-isochinolin (Bd. XX, S. 485) mit Jodwasserstoffsäure (Gabriel, *B.* **19**, 834). — Gelbliche Blättchen oder Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt etwas oberhalb 100°. Mäßig löslich in Äther und Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — $C_{15}H_{12}N_2+HI$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

2. Amine $C_{16}H_{14}N_2$.

1. *3-Amino-2.4-diphenyl-pyrrol, Bisanhydrophenacylamin* $C_{16}H_{14}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C = C\cdot NH_2 \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Anhydrobisphenacylamin (Bd. XIV, S. 175) beim Erwärmen für sich oder in verd. Salzsäure (Gabriel, *B.* **41**, 1138). — Tafeln (aus Alkohol). F: 178—179°. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) in Gegenwart von rotem Phosphor das Hydrojodid der Verbindung $C_{16}H_{15}ON$ (s. u.). Verbindet sich mit Benzaldehyd zu 3-Benzalamino-2.4-diphenyl-pyrrol (S. 468). Beim Erwärmen mit Benzaldehyd unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft entsteht die Verbindung $C_{46}H_{34}N_4$ (S. 468). — $C_{16}H_{14}N_2+HI$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 220° unter Rotgelbfärbung. — Nitrat. Nadeln. Zersetzt sich bei 182—183°. — $2C_{16}H_{14}N_2+2HCl+PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Färbt sich bei 200° dunkler und ist bei 230° noch nicht geschmolzen.

Verbindung $C_{16}H_{15}ON$, vielleicht 3-Oxy-2.4-diphenyl-Δ^4- oder Δ^3-pyrrolin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C = CH\cdot OH \\ HC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC - C\cdot OH \\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC - CO \\ H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Bisanhydrophenacylamin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) in Gegenwart von rotem Phosphor (Gabriel, *B.* **41**, 1140). — $C_{16}H_{15}ON+HI$. Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 175° (Zers.).

3-Benzalamino-2.4-diphenyl-pyrrol $C_{23}H_{18}N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{——} C\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus Bisanhydrophenacylamin und Benzaldehyd (GABRIEL, *B.* **41**, 1141). — Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 144—145°. Leicht löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, löslich in Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin. — Oxydiert sich leicht, besonders in Gegenwart von Benzaldehyd, zu der Verbindung $C_{46}H_{34}N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{46}H_{34}N_4$. *B.* Aus 3-Benzalamino-2.4-diphenyl-pyrrol durch Oxydation an der Luft in Gegenwart von Benzaldehyd (GABRIEL, *B.* **41**, 1142). Beim Durchleiten von Luft durch ein Gemisch von Benzaldehyd und Bisanhydrophenacylamin auf dem Wasserbad (G.). — Rotbraune, metallisch reflektierende Nadeln (aus Nitrobenzol). Wird bei 300° blauviolett und schmilzt bei 310°. Löslich in siedendem Nitrobenzol mit indigoblauer Farbe; die Lösung in Eisessig ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser indigoblau, auf Zusatz von Alkali entsteht eine bronzefarbene Fällung; die Lösung in Salzsäure ist indigoblau.

3-Salicylalamino-2.4-diphenyl-pyrrol $C_{23}H_{18}ON_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{——} C\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus Bisanhydrophenacylamin und Salicylaldehyd auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **41**, 1141). — Gelbgrüne Prismen (aus Alkohol). F: 143°.

3-Benzamino-2.4-diphenyl-pyrrol (?) $C_{23}H_{18}ON_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \text{——} C\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ (?). *B.* Man schüttelt Bisanhydrophenacylamin in Benzol mit Benzoylchlorid und 17%iger Kalilauge (GABRIEL, *B.* **41**, 1139). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 218—219°. Gelbe Tafeln mit 1 Mol $C_6H_5\cdot NO_2$ (aus Nitrobenzol).

2. ***3-Amino-2.5-diphenyl-pyrrol*** $C_{16}H_{14}N_2 = \begin{array}{l} HC \text{——} C\cdot NH_2 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Man reduziert 3-Nitroso-2.5-diphenyl-pyrrol (Bd. XXI, S. 355) mit Zinkstaub in heißer alkoholisch-essigsaurer Lösung (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **14** II, 168). — Gelbliche Schuppen (aus Benzol). F: 187—188°. — Gibt beim Diazotieren in essigsaurer Lösung 3-Diazo-2.5-diphenyl-pyrrol (s. u.).

3-Diazo-2.5-diphenyl-pyrrol $C_{16}H_{11}N_3$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. ANGELICO, *R. A. L.* [5] **14** II, 169; ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** II, 790. — *B.* Man diazotiert 3-Amino-2.5-diphenyl-pyrrol mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **14** II, 170). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: 122—123° (Zers.) (ANGELICO). — Hydrochlorid. Gelbliches Pulver; zersetzt sich gegen 173° (ANGELICO).

I. $\begin{array}{l} HC \text{——} C \\ \quad N_2 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N\cdot C\cdot C_6H_5 \end{array}$ II. $\begin{array}{l} HC \text{——} C:N_2 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$

3. ***2-[4-Amino-3-methyl-phenyl]-chinolin, „Pseudoflavanilin"*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Sauerstoff in ein Gemisch aus Chinolin und salzsaurem o-Toluidin in Gegenwart von platiniertem Asbest bei 180—205° (WEIDEL, BAMBERGER, *M.* **9**, 99). — Krystalle (aus Wasser). F: 112° (unkorr.). Im Vakuum destillierbar. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol. — Gibt beim Diazotieren mit Kaliumnitrit und konz. Salzsäure und nachfolgenden Kochen 2-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 141), x-Oxy-[2-(4-oxy-3-methyl-phenyl)-chinolin] (Bd. XXI, S. 191) und 2-[5-Nitro-4-oxy-3-methyl-phenyl]-chinolin (Bd. XXI, S. 142). — $C_{16}H_{14}N_2 + HCl + 2H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser in das Monohydrochlorid übergeführt. — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Hellorangerote Nadeln.

Monoacetylderivat $C_{18}H_{16}ON_2 = NC_9H_6\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[4-Amino-3-methyl-phenyl]-chinolin mit Acetanhydrid (WEIDEL, BAMBERGER, *M.* **9**, 103). — Blättchen (aus Alkohol). F: 176—177° (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und in siedendem Alkohol.

4. ***3-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-chinolin*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 3-Methyl-2-[3-nitro-phenyl]-chinolin (Bd. XX, S. 487) mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **19**, 533). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 115°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Äther. Die basischen Salze sind gelb, die

neutralen farblos. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 3-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 462). — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen. — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Tafeln.

5. ***6-Amino-2-methyl-4-phenyl-chinolin, 6-Amino-4-phenyl-chinaldin*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 6-Nitroso-2-methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Bd. XXI, S. 344) mit 10%/₀iger Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 79385; *Frdl.* **4**, 1143). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

6. ***4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinolin, 2-[2-Amino-phenyl]-lepidin, „Isoflavanilin"*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Monoformylderivat (s. u.) entsteht bei mehrstündigem Kochen von 2-Amino-acetophenon mit Ameisensäure; man spaltet das Formylderivat durch Erwärmen mit konz. Salzsäure (Bischler, Burkart, *B.* **26**, 1352). Beim Erhitzen von 2 Mol 2-Amino-acetophenon mit 1 Mol wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Camps, *B.* **32**, 3231; *Ar.* **237**, 670). Entsteht in geringer Menge bei der Destillation von 2-Amino-acetophenon (C.). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 83—84° (C.). — Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Wasser (C.). — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl$. Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; leicht löslich mit intensiv gelber Farbe in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (Bi., Bu.).

Monoformylderivat $C_{17}H_{14}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner aus Isoflavanilin und Ameisensäure (Camps, *B.* **32**, 3232; *Ar.* **237**, 672). — Chamoisgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 107°; leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Ligroin (Bischler, Burkart, *B.* **26**, 1352). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Isoflavanilin (Bi., Bu.).

Monoacetylderivat $C_{18}H_{16}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* In geringer Ausbeute neben Isoflavanilin und anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Acetamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Camps, *B.* **32**, 3230; *Ar.* **237**, 664, 669). Aus Isoflavanilin und Acetanhydrid (C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Ist gegen Natronlauge beständig. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Isoflavanilin.

Monopropionylderivat $C_{19}H_{18}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten in sehr geringer Ausbeute beim Kochen von 2-Propionylamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Camps, *Ar.* **237**, 676). Bei der Einw. von Propionsäureanhydrid auf Isoflavanilin (C.). — Gelbliche Nadeln. F: 137°. Leicht löslich in Benzol. — Wird von Natronlauge in alkoh. Lösung nicht verändert. Beim Kochen mit Salzsäure erhält man Isoflavanilin.

Monobutyrylderivat $C_{20}H_{20}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Ausbeute neben anderen Produkten beim Kochen von 2-Butyrylamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Camps, *Ar.* **237**, 680). Aus Isoflavanilin und Buttersäureanhydrid (C.). — F: 104°. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure verseift.

Monoisobutyrylderivat $C_{20}H_{20}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten durch mehrstündiges Kochen von 2-Isobutyrylamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Camps, *Ar.* **239**, 594). Aus Isoflavanilin und Isobuttersäureanhydrid (C.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 117°. — Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure verseift.

Monobenzoylderivat $C_{23}H_{18}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten in geringer Ausbeute durch mehrstündiges Kochen von 2-Benzamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Camps, *Ar.* **239**, 597). Durch Zusammenschmelzen von Isoflavanilin mit Benzoesäureanhydrid (C.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure verseift.

7. ***4-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-chinolin, 2-[4-Amino-phenyl]-lepidin, „Flavanilin"*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Acetanilid und Zinkchlorid auf 250—270° (O. Fischer, Rudolph, *B.* **15**, 1500; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 19766; *Frdl.* **1**, 164). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Anilinsulfat oder auf Acetanilid in Gegenwart von Zinkchlorid bei 100° (Besthorn, F., *B.* **16**, 74). Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Acetanhydrid auf 180—200° (Baum, D. R. P. 27948; *Frdl.* **1**, 165). Beim Erhitzen von

N.N′-Diphenyl-acetamidin (Bd. XII, S. 248) mit Acetylchlorid und Zinkchlorid auf 260° bis 270° (Majert, D. R. P. 28323; *Frdl.* **1**, 165). Man erhitzt 2-Amino-acetophenon mit Zinkchlorid auf etwa 250° oder besser ein Gemisch von 2-Amino-acetophenon und 4-Amino-acetophenon mit Zinkchlorid auf 90—100° (Be., F., *B.* **16**, 73; F., *B.* **19**, 1038). Aus Acetophenon-oxim und überschüssigem Phosphorpentoxyd bei 60° (Goldschmidt, *Ch. Z.* **27**, 279). Bei der Reduktion von 4-Methyl-2-[4-nitro-phenyl]-chinolin mit Zink in Eisessig (Be., F., *B.* **16**, 69). — Prismen (aus Benzol). F: 97°; unzersetzt flüchtig; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (F., R.). — Wird von Zinn oder Zink in saurer Lösung nicht reduziert (F., R.). Die neutrale Lösung des einfach-salzsauren Salzes gibt mit Natriumnitrit einen gelbroten Niederschlag, die Lösung in überschüssiger Salzsäure liefert beim Behandeln mit Nitrit und Kochen der Lösung Flavenol (Bd. XXI, S. 143) (F., R.; Be., F.). Beim Erhitzen mit Äthyljodid in Alkohol auf 110° erhält man das Hydrojodid des 4-Methyl-2-[4-äthylamino-phenyl]-chinolins (F., R.). — $C_{16}H_{14}N_2 + HCl + 1^1/_2 H_2O$. Gelbrote Prismen (aus Wasser). Löslich in Wasser mit gelber Farbe und moosgrüner Fluorescenz (F., R.; F., *Sitzungsber. math.-phys. Cl. Akad. Wiss. München* **15** [1885], 331). — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl$. Farblose Nadeln. Schwer löslich in konz. Salzsäure, leicht in Wasser unter Dissoziation zum einfachsauren Salz (F., R.). — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Schwer löslicher, gelblicher, krystalliner Niederschlag (F., R.).

4-Methyl-2-[4-äthylamino-phenyl]-chinolin, 2-[4-Äthylamino-phenyl]-lepidin $C_{18}H_{18}N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 4-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-chinolin und Äthyljodid in Alkohol im Rohr bei 110° (O. Fischer, Rudolph, *B.* **15**, 1502). — Farbloses Harz. Die Salze färben Seide orange. — $C_{18}H_{18}N_2 + HI$. Rote Nadeln (aus sehr verd. Jodwasserstoffsäure).

4-Methyl-2-[4-acetamino-phenyl]-chinolin, 2-[4-Acetamino-phenyl]-lepidin $C_{18}H_{16}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[4-Amino-phenyl]-lepidin und Acetanhydrid (O. Fischer, *Sitzungsber. math.-phys. Cl. Akad. Wiss. München* **15** [1885], 332). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 162—163°.

8. ***4-[4-Amino-benzyl]-isochinolin*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 4-[4-Nitro-benzyl]-isochinolin (Bd. XX, S. 490) mit Zinn und konz. Salzsäure (Rügheimer, Friling, *A.* **326**, 277). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160—161°. 0,1 g löst sich in ca. 120 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; unlöslich in Ligroin, löslich in warmem Benzol, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton. — Bei der Einw. von Permanganat-Lösung auf die Suspension in heißem Wasser entsteht Pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5) (R., F., *A.* **326**, 267). — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Das krystallwasserfreie Salz verfärbt sich oberhalb von 240° und ist bei 260° noch nicht geschmolzen.

[Formel: Isochinolin mit $CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ in 4-Stellung; N]

Monoacetylderivat $C_{18}H_{16}ON_2 = NC_9H_6\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-[4-Amino-benzyl]-isochinolin mit Acetanhydrid in Eisessig (Rügheimer, Friling, *A.* **326**, 279). — Nadeln (aus Wasser). F: 181—182°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Benzol. — Liefert beim Aufbewahren in einem Gemisch aus gleichen Teilen rauchender Salpetersäure und Eisessig 4-[3-Nitro-4-acetamino-benzyl]-isochinolin.

4-[3-Nitro-4-amino-benzyl]-isochinolin $C_{16}H_{13}O_2N_3 = NC_9H_6\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 4-[3-Nitro-4-acetamino-benzyl]-isochinolin mit alkoh. Kalilauge (Rügheimer, Friling, *A.* **326**, 281). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 231—232°. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit heißer salzsaurer Zinnchlorür-Lösung nicht näher beschriebenes 4-[3.4-Diamino-benzyl]-isochinolin [Hydrochlorid: Nadeln; liefert beim Behandeln mit Ammoniumrhodanid einen Thioharnstoff, der durch heiße alkal. Blei-Lösung nicht entschwefelt wird].

4-[3-Nitro-4-acetamino-benzyl]-isochinolin $C_{18}H_{15}O_3N_3 = NC_9H_6\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-[4-Acetamino-benzyl]-isochinolin durch Einw. eines Gemisches aus gleichen Teilen Eisessig und rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (R., F., *A.* **326**, 280). — Gelbe Nadeln mit $3H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 144—145°. — Nitrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201°.

9. ***2-Methyl-3-[4-amino-benzal]-indolenin*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: C_6H_4-Ring, $C:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, $N{=}C\cdot CH_3$]

2-Methyl-3-[4-dimethylamino-benzal]-indolenin $C_{18}H_{18}N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(=CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2)\\N\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Lösung von äquimolekularen Mengen 2-Methyl-indol (Bd. XX, S. 311) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in absol. Alkohol mit

Chlorwasserstoff (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 309; **38**, 2644). — Bräunlichviolettes Pulver (aus Aceton + Wasser). F: 305°; leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin (F., L., *B.* **38**, 2644). — Liefert beim Erwärmen mit Chloranil und alkoh. Salzsäure in Aceton einen Farbstoff (dunkelbraunes Pulver; schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, zieht violettstichig blau auf) (F., L., *B.* **38**, 2645).

2 - Methyl - 3 - [2 - chlor - 4 - dimethylamino - benzal] - indolenin $C_{18}H_{17}N_2Cl$ = $C_6H_4\langle\begin{matrix}C{=}CH\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)_2\\ N\end{matrix}\rangle C\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Lösung von äquimolekularen Mengen 2-Methyl-indol (Bd. XX, S. 311) und 2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 309; **38**, 2645). — Gelblichbraune Masse (aus Aceton + Wasser). F: ca. 282°; leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther (F., L., *B.* **38**, 2646). — Der bei der Oxydation mit Chloranil entstehende Farbstoff färbt die Faser blauviolett (F., L., *B.* **38**, 2646).

3. Amine $C_{17}H_{16}N_2$.

1. ***5-Amino-2-β-phenäthyl-chinolin, α-Phenyl-β-[5-amino-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{17}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 5-Nitro-2-styryl-chinolin (Bd. XX, S. 497) mit Zinn und konz. Salzsäure (SCHMIDT, *B.* **38**, 3720). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{16}N_2+2HCl$. Hellrote Nadeln. Zersetzt sich von 229° ab und schmilzt bei 251°. Löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_{17}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbbraune Nadeln. Schwärzt sich bei 262°. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

(Formel: H_2N in 5-Stellung; N; $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$)

2. ***6-Amino-2-β-phenäthyl-chinolin, α-Phenyl-β-[6-amino-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{17}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 6-Nitro-2-styryl-chinolin (Bd. XX, S. 497) mit Zinn und konz. Salzsäure (SCHMIDT, *B.* **38**, 3723). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Aceton. — $C_{17}H_{16}N_2+2HCl$. Hellgelbe Nadeln. Färbt sich bei ca. 140° rot und schmilzt unscharf bei 253°. Löslich in Alkohol. Mit Wasser färbt es sich rot und löst sich in der Hitze mit gelber Farbe. — $C_{17}H_{16}N_2+2HCl+HgCl_2$. Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 150°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. — $2C_{17}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Färbt sich bei ca. 240° dunkel und ist bei 290° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

(Formel: $H_2N\cdot$ in 6-Stellung; N; $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$)

3. ***8-Amino-2-β-phenäthyl-chinolin, α-Phenyl-β-[8-amino-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{17}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 8-Nitro-2-styryl-chinolin (Bd. XX, S. 497) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung oder besser mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (SCHMIDT, *B.* **38**, 3716). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Benzol. — $C_{17}H_{16}N_2+2HCl$. Carminrote Nadeln. Zersetzt sich bei 199° und schmilzt unscharf bei 211°. Löslich in Alkohol mit dunkelroter Farbe. Durch Wasser wird das Salz hydrolysiert. — $2C_{17}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Amorphes, braunrotes Pulver. Verkohlt bei 220°. Schwer löslich in Alkohol.

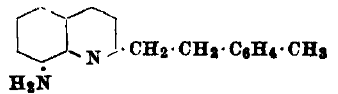
(Formel: N; $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$; H_2N in 8-Stellung)

4. Amine $C_{18}H_{18}N_2$.

1. ***5-Amino-2-[β-p-tolyl-äthyl]-chinolin, α-p-Tolyl-β-[5-amino-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{18}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-2-[4-methyl-styryl]-chinolin (Bd. XX, S. 500) mit Zinn und konz. Salzsäure (SCHMIDT, *B.* **38**, 3721). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton, leicht löslich in Alkohol. — $C_{18}H_{18}N_2+2HCl$. Tiefgelbe Nadeln. F: 243°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

(Formel: H_2N in 5-Stellung; N; $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$)

2. ***8-Amino-2-[β-p-tolyl-äthyl]-chinolin, α-p-Tolyl-β-[8-amino-chinolyl-(2)]-äthan*** $C_{18}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 8-Nitro-2-[4-methyl-styryl]-chinolin (Bd. XX, S. 500) mit Zinn und



konz. Salzsäure (SCHMIDT, *B.* **38**, 3718). — Gelbe Nadeln. F: 161°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton. — $C_{18}H_{18}N_2 + 2HCl$. Carminrote Nadeln. Schmilzt undeutlich bei 222°. Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_{18}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. Verkohlt bei 230°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol.

12. Monoamine $C_nH_{2n-20}N_2$.

1. Amine $C_{17}H_{14}N_2$.

1. *2-[3-Amino-styryl]-chinolin, [3-Amino-benzal]-chinaldin, α-[3-Amino-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen* $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-[3-Nitro-styryl]-chinolin (Bd. XX, S. 498) mit Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (WARTANIAN, *B.* **23**, 3648; vgl. a. TAYLOR, WOODHOUSE, *Soc.* **1926**, 2971). — Nadeln (aus verd. Alkohol); orangerote Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 158—159° (W.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin, sehr schwer in siedendem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von 2-Nitro-phenol α-[Chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(5 oder 7)]-äthylen (Syst. No. 3492). Beim Erhitzen mit Paraldehyd in konz. Salzsäure auf 150° erhält man α-[Chinolyl-(2)]-β-[2-methyl-chinolyl-(5 oder 7)]-äthylen (Syst. No. 3492).

N ·CH:CH·C_6H_4·NH_2

2. *2-[4-Amino-styryl]-chinolin, [4-Amino-benzal]-chinaldin, α-[4-Amino-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen* $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von α-[4-Nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen (Bd. XX, S. 498) oder von α-Oxy-α-[4-nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthan (Bd. XXI, S. 145) mit Zinn und Salzsäure (BULACH, *B.* **22**, 285). Aus 4-Amino-benzaldehyd und Chinaldin (NOELTING, WITTE, *B.* **39**, 2751). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 171—173° (B.), 154° (N., W.). Rötet sich beim Aufbewahren an der Luft (B.; N., W.). — Beim Erhitzen mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und 2-Nitro-phenol bildet sich α-[Chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(6)]-äthylen (Syst. No. 3492), beim Erhitzen mit Paraldehyd und konz. Salzsäure auf 150° α-[Chinolyl-(2)]-β-[2-methyl-chinolyl-(6)]-äthylen (Syst. No. 3492) (B.). Die Diazoverbindung liefert beim Kochen mit Wasser [4-Oxy-benzal]-chinaldin, beim Kuppeln mit β-Naphthol-disulfonsäure einen Farbstoff, der Seide kupferrot färbt (B.). Das Hydrochlorid färbt tannierte Baumwolle rot, Wolle und Seide orange (N., W.). — Hydrochlorid. Hellrote Nadeln. F: 273° (N., W.).

N ·CH:CH·C_6H_4·NH_2

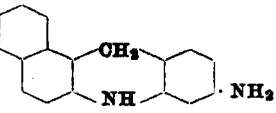
2-[4-Dimethylamino-styryl]-chinolin, [4-Dimethyl-amino-benzal]-chinaldin $C_{19}H_{18}N_2 = NC_9H_6\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Chinaldin und 4-Dimethylamino-benzaldehyd bei 150° (NOELTING, WITTE, *B.* **39**, 2750). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol), braungelbe Nadeln (aus Benzol). F: 177°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol; löslich in verd. Säuren mit bordeauxroter Farbe. — $2C_{19}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraun. — Pikrat $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Blättchen.

2-[4-Acetamino-styryl]-chinolin, [4-Acetamino-benzal]-chinaldin $C_{19}H_{16}ON_2 = NC_9H_6\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Amino-benzal]-chinaldin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (BULACH, *B.* **22**, 287). — Tafeln (aus Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol und Ligroin.

3. *4-[3-Amino-styryl]-chinolin, [3-Amino-benzal]-lepidin, α-[3-Amino-phenyl]-β-[chinolyl-(4)]-äthylen* $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-[3-Nitro-styryl]-chinolin mit Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **21**, 2169). — Goldglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in warmem absolutem Alkohol.

CH:CH·C_6H_4·NH_2 ... N

4. *6-Amino-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin* $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.



6-Dimethylamino-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{19}H_{18}N_2 = C_{10}H_6{<}{}^{CH_2}_{NH}{>}C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben 6-Dimethyl-amino-1.2-benzo-acridin beim Erhitzen von 2.2′-Diamino-4.4′-bis-dimethylamino-diphenyl-methan (Bd. XIII, S. 340) mit β-Naphthol an der Luft auf 180—200° (ULLMANN, MARIĆ, *B.* **34**, 4318). Neben 6-Dimethylamino-1.2-benzo-acridin beim Kochen von m-Amino-dimethyl-

anilin mit Formaldehyd in verd. Alkohol und Erhitzen des entstandenen Kondensationsprodukts mit β-Naphthol an der Luft auf 200° (U., M.). — Blättchen (aus Benzol). F: 202° bis 207°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther. — Bei der Einw. von Ferrichlorid auf die salzsäurehaltige Lösung in Alkohol erhält man 6-Dimethylamino-1.2-benzo-acridin (S. 474).

2. Amine $C_{18}H_{16}N_2$.

$CH_3\cdot$ … N … $\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

1. ***6-Methyl-2-[3-amino-styryl]-chinolin, α-[3-Amino-phenyl]-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen*** $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Methyl-2-[3-nitro-styryl]-chinolin (Bd. XX, S. 500) mit Zinnchlorür, Salzsäure und Eisessig (Porai-Koschitz, *C.* **1907** II, 1528). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. — Die Salze färben Wolle, Seide und tannierte Baumwolle hellgelb. — $C_{18}H_{16}N_2+2HCl$. Braungelbe Nadeln. — Sulfat. Orangebraune Nadeln.

$CH_3\cdot$ … N … $\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

2. ***6-Methyl-2-[4-amino-styryl]-chinolin, α-[4-Amino-phenyl]-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen*** $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methyl-2-[4-nitro-styryl]-chinolin (Bd. XX, S. 501) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (Porai-Koschitz, *C.* **1907** II, 1528). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Das Hydrochlorid färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle orangerot. — $C_{18}H_{16}N_2+HCl$. Purpurroter Niederschlag. Leicht löslich in Wasser.

6-Methyl-2-[4-dimethylamino-styryl]-chinolin $C_{20}H_{20}N_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit 2.6-Dimethylchinolin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 130—140° (Porai-Koschitz, *C.* **1907** II, 1528). — Gelbliche Nadeln (aus Pyridin). F: 198°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Das Hydrochlorid färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle dunkelrosa. — $C_{20}H_{20}N_2+HCl$. Purpurfarbiger, krystallinischer Niederschlag.

6-Methyl-2-[4-benzamino-styryl]-chinolin $C_{25}H_{20}ON_2 = NC_9H_5(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 224° (Porai-Koschitz, *C.* **1907** II, 1528).

CH_2 … $\cdot CH_3$ … NH … $\cdot NH_2$

3. ***6-Amino-7-methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin*** $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6-Amino-7-methyl-1.2-benzo-acridin (S. 475) beim Erhitzen eines Gemisches von 2.4-Diamino-toluol und salzsaurem 2.4-Diamino-toluol mit 2.2′-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan] (Bd. VI, S. 1053) zuerst auf 160°, schließlich kurze Zeit auf 200° (Ullmann, Naef, *B.* **33**, 912; U., D. R. P. 104748; *C.* **1899** II, 1008; *Frdl.* **5**, 385). Neben 6-Amino-7-methyl-1.2-benzo-acridin bei der Einw. von Formaldehyd auf 2.4-Diamino-toluol in alkoh. Kalilauge und Umsetzung des Kondensationsprodukts mit β-Naphthol erst bei 150°, dann bei 200° (U., D. R. P. 130721; *C.* **1902** I, 1139; *Frdl.* **6**, 469). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von polymerem (?) Methylen-m-toluylendiamin (Bd. XIII, S. 132) mit β-Naphthol und Natriumacetat auf 160—180° (U., N., *B.* **33**, 916; U., D. R. P. 130943; *C.* **1902** I, 1184; *Frdl.* **6**, 469). — *Darst.* Durch Eintragen von 4.6.4′.6′-Tetraamino-3.3′-dimethyl-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 342) in die gleiche Gewichtsmenge β-Naphthol bei 150° und nachfolgendes Erhitzen auf 180—200°; man verdünnt die auf ca. 100° abgekühlte Masse mit Alkohol und erhitzt zum Sieden (U., N., *B.* **33**, 917; U., D. R. P. 104667; *C.* **1899** II, 1008; *Frdl.* **5**, 382). — Blättchen (aus Benzol oder Eisessig). F: 195—198°; fast unlöslich in warmem Alkohol und Äther, leicht löslich in siedendem Benzol und Eisessig (U., N., *B.* **33**, 917). — Geht schon an der Luft, rascher bei der Einw. von Ferrichlorid in verd. Salzsäure in 6-Amino-7-methyl-1.2-benzo-acridin (S. 475) über (U., N., *B.* **33**, 917; U., D. R. P. 104667).

13. Monoamine $C_nH_{2n-22}N_2$.

1. Amine $C_{17}H_{12}N_2$.

N … $\cdot NH_2$

1. ***6-Amino-1.2-benzo-acridin*** $C_{17}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-benzylchlorid mit β-Naphthol, Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Baezner, *B.* **37**, 3082; Bae., Gueorguieff, *B.* **39**, 2438). Aus salzsaurem 2.4-Diaminotoluol, β-Naphthol und Schwefel bei 180—190° (Geigy & Co., D. R. P.

130360; *C.* **1902** I, 1032; *Frdl.* **6**, 483; ULLMANN, BÜHLER, *C.* **1906** I, 58). Aus der hochschmelzenden Form des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfids (Bd. VI, S. 976), *β*-Naphthol und salzsaurem 2.4-Diamino-toluol bei 180—190° (U., Bü.). Beim Erhitzen von m-Phenylendiamin und *β*-Naphthol mit Polyoxymethylen oder mit Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan (Bd. VI, S. 1053) (U., Bü.). — Gelbe Nadeln (aus Toluol oder verd. Alkohol); F: 270° (BAE.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (GEIGY); löslich in verd. Säuren und in konz. Schwefelsäure; die Lösungen sind gelb bis orange und fluorescieren grün (BAE.). — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure im Rohr auf 200—210° 6-Oxy-1.2-benzo-acridin (BAE., G.). — Das Hydrochlorid färbt tannierte Baumwolle orangegelb (GEIGY). — $C_{17}H_{12}N_2 + HCl$. Rote Nadeln; löslich in Alkohol, Wasser und verd. Säuren mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz (BAE.). — $C_{17}H_{12}N_2 + H_2CrO_4$. Braunrot, unlöslich (BAE., G.). — $C_{17}H_{12}N_2 + HNO_3$. Rote Nadeln (U., Bü.). — $2C_{17}H_{12}N_2 + 2HCl + ZnCl_2$. Rote Nadeln; leicht löslich in Alkohol und Wasser mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz (BAE., G.). — $2C_{17}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braunrot. Löslich in heißem Alkohol mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz (BAE., G.). — Pikrat. Gelbrote Nadeln. Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Anilin und Nitrobenzol (BAE.).

6-Dimethylamino-1.2-benzo-acridin $C_{19}H_{16}N_2 = NC_{17}H_{10}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben 6-Dimethylamino-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin (S. 472) beim Erhitzen von 2.2′-Diamino-4.4′-bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 340) mit *β*-Naphthol an der Luft auf 180—200° (ULLMANN, MARIĆ, *B.* **34**, 4318). Neben 6-Dimethylamino-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin beim Kochen von m-Amino-dimethylanilin mit Formaldehyd in verd. Alkohol und Erhitzen des entstandenen Kondensationsprodukts mit *β*-Naphthol an der Luft auf 200° (U., M.). Aus 6-Dimethylamino-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin in salzsäurehaltigem Alkohol bei der Einw. von Ferrichlorid-Lösung (U., M.). Beim Erhitzen von m-Amino-dimethylanilin mit m-Amino-dimethylanilin-hydrochlorid und 2.2′-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan] auf 110° bis 200° (U., M.). Bei der Einw. von Polyoxymethylen auf m-Amino-dimethylanilin und *β*-Naphthol bei 150—200° (U., M.). — Gelbrote Nadeln oder Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 185,5° (korr.). Löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, in Äther und Benzol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz; löslich in Essigsäure mit roter Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — $C_{19}H_{16}N_2 + HCl$. Dunkelrotbraune Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit orangeroter Farbe. Die Lösung in Alkohol fluoresciert grün. — $2C_{19}H_{16}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Dunkelrotes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{19}H_{16}N_2 + HNO_3$. Rote Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{19}H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Blättchen (aus Anilin). Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

6-Dimethylamino-1.2-benzo-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-6-dimethylamino-1.2-benzo-acridiniumhydroxyd $C_{20}H_{20}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_{17}H_{10}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz bildet sich beim Kochen von 6-Dimethylamino-1.2-benzo-acridin mit Dimethylsulfat in Xylol (ULLMANN, MARIĆ, *B.* **34**, 4321). — Chlorid $C_{20}H_{19}N_2\cdot Cl$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe und grüner Fluorescenz. Die wäßr. Lösung schmeckt intensiv bitter; sie wird durch Ammoniak, Natriumcarbonat oder Natronlauge nicht verändert. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Dichromat $(C_{20}H_{19}N_2)_2Cr_2O_7$. Rote Krystalle. Unlöslich in Alkohol und Wasser, leicht löslich in Eisessig. — Methylschwefelsaures Salz. Rote Krystalle. Löslich in Wasser.

8-Acetamino-1.2-benzo-acridin $C_{19}H_{14}ON_2 = NC_{17}H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol + wenig Toluol). F: 267° (BAEZNER, GUEORGUIEFF, *B.* **39**, 2438). Unlöslich in Benzol, Toluol, Äther und Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure; die orangegelbe alkoholische Lösung fluoresciert stark violettblau. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Hydrochlorid. Gelb. Löslich in Alkohol, Wasser und in verd. Säuren mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

2. ***7-Amino-1.2-benzo-acridin*** $C_{17}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man verschmilzt *β*-Naphthol mit dem aus N-Acetyl-p-phenylendiamin und Formaldehyd in Wasser entstehenden Kondensationsprodukt bei 150—180° und verseift das so erhaltene Acetylderivat (ULLMANN, D. R. P. 123260; *C.* **1901** II. 568; *Frdl.* **6**, 464). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 238°.

7-Acetamino-1.2-benzo-acridin $C_{19}H_{14}ON_2 = NC_{17}H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. oben bei 7-Amino-1.2-benzo-acridin. — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 255° (U., D. R. P. 123260), 275° (SAFTIEN, *B.* **58** [1925], 1960).

7-Acetamino-1.2-benzo-acridin-hydroxyäthylat, 10-Äthyl-7-acetamino-1.2-benzo-acridiniumhydroxyd $C_{21}H_{20}O_2N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_{17}H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. — Bromid $C_{21}H_{19}ON_2\cdot Br$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Acetamino-1.2-benzo-acridin mit Äthyl-

bromid in Chloroform oder Benzol auf 140—150° (ULLMANN, D. R. P. 118439; *C.* **1901** I, 654; *Frdl.* **6**, 471). Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe. Gibt mit Natronlauge einen rötlichen, in Äther fast unlöslichen Niederschlag. Das beim Verseifen mit verd. Säuren entstehende Produkt bildet Salze, die in Wasser mit roter Farbe leicht löslich sind. Färbt tannierte Baumwolle gelb.

3. ***5'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-acridin]***[1]) $C_{17}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

H₂N

N

5'-[2-Oxymethyl-anilino]-[benzo-1'.2':1.2-acridin] (?) $C_{24}H_{18}ON_2 = NC_{17}H_{10}\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH(?)$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 2 Mol 2-Nitro-benzylchlorid und 1 Mol 2.7-Dioxy-naphthalin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (BAEZNER, *B.* **39**, 2652). — Gelbe Nadeln. F: 123—125°. Löslich in Xylol; löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz.

2. **6-Amino-7-methyl-1.2-benzo-acridin** $C_{18}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6-Amino-7-methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin (S. 473) beim Erhitzen eines Gemisches von 2.4-Diamino-toluol und salzsaurem 2.4-Diamino-toluol mit 2.2'-Dioxy-[dinaphthyl-(1)-methan] (Bd. VI, S. 1053) zuerst auf 160°, schließlich kurze Zeit auf 200° (ULLMANN, NAEF, *B.* **33**, 912; U., D. R. P. 104748; *C.* **1899** II, 1008; *Frdl.* **5**, 385). Neben 6-Amino-7-methyl-9.10-dihydro-acridin bei der Einw. von Formaldehyd auf 2.4-Diamino-toluol in alkoh. Kalilauge und Umsetzung des Kondensationsprodukts mit β-Naphthol erst bei 150°, dann bei 200° (U., D. R. P. 130721; *C.* **1902** I, 1139; *Frdl.* **6**, 469). Beim Eintragen von Polyoxymethylen in eine auf 150° erhitzte Mischung von 2.4-Diamino-toluol und β-Naphthol und kurzen Erhitzen des Gemisches auf 200° (U., N., *B.* **33**, 912). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von polymerem(?) Methylen-m-toluylendiamin (Bd. XIII, S. 132) mit β-Naphthol und Natriumacetat auf 160—180° (U., N., *B.* **33**, 916; U., D. R. P. 130943; *C.* **1902** I, 1184; *Frdl.* **6**, 469). Durch Oxydation von 6-Amino-7-methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin in verd. Salzsäure mit Luft oder mit Eisenchlorid (U., N., *B.* **33**, 917; U., D. R. P. 104667; *C.* **1899** II, 1008; *Frdl.* **5**, 382). — Gelbe Nadeln oder gelbbraune, xylolhaltige Krystalle (aus Xylol). F: 244° (korr.); leicht löslich in heißem Alkohol mit orangegelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, schwer in Äther, Benzol und Toluol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz (U., N., *B.* **33**, 917), sehr schwer löslich in Wasser (U., D. R. P. 104667); löslich in Eisessig mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe und grüner Fluorescenz; gibt mit Mineralsäuren rote, in Wasser lösliche Salze, die tannierte Baumwolle orangegelb färben (U., N., *B.* **33**, 918). — Bei der Einw. von Dimethylsulfat in siedendem Nitrobenzol entsteht das methylschwefelsaure Salz des 6-Amino-7.10-dimethyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyds (U., N., *B.* **33**, 2473); beim Erhitzen mit Methanol und konz. Salzsäure auf 160—170° oder mit Äthylbromid und Alkohol auf 180° erfolgt Alkylierung an der Aminogruppe unter Bildung von Farbstoffen, die tannierte Baumwolle orangegelb färben (AGFA, D. R. P. 117065; *C.* **1901** I, 211; *Frdl.* **6**, 472; vgl. U., N., *B.* **33**, 2470). — $C_{18}H_{14}N_2 + HCl$. Rote Nadeln (aus Alkohol); löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz, in Wasser mit orangegelber Farbe (U., N., *B.* **33**, 918).

CH₃

NH₂

N

6-Amino-7-methyl-1.2-benzo-acridin-hydroxymethylat, 6-Amino-7.10-dimethyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyd $C_{19}H_{18}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_{17}H_9(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 6-Amino-7-methyl-1.2-benzo-acridin in siedendem Nitrobenzol oder beim Kochen des methylschwefelsauren Salzes des 6-Acetamino-7.10-dimethyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyds (S. 476) mit verd. Salzsäure (ULLMANN, NAEF, *B.* **33**, 2473). — Dichromat $(C_{19}H_{17}N_2)_2Cr_2O_7$. Rote Krystalle; fast unlöslich in heißem Wasser. — Nitrat $C_{19}H_{17}N_2\cdot NO_3$. Rote, bitter schmeckende Krystalle (aus Alkohol). F: 286—290° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol mit gelbroter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, leicht in Wasser mit orangegelber Farbe und schwacher, gelber Fluorescenz; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die wäßr. Lösung wird von Ammoniak oder Natriumcarbonat nicht verändert, auf Zusatz von Natronlauge erfolgt schwache Rötung. — Methylschwefelsaures Salz $C_{19}H_{17}N_2\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol).

6-Amino-7-methyl-1.2-benzo-acridin-hydroxyäthylat, 10-Äthyl-6-amino-7-methyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyd $C_{20}H_{20}ON_2 = (HO)(C_2H_5)NC_{17}H_9(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Das Bromid entsteht beim Kochen von 6-Acetamino-7-methyl-1.2-benzo-acridin-bromäthylat

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

mit verd. Bromwasserstoffsäure (ULLMANN, NAEF, *B.* **33**, 2475; U., D. R. P. 118439; *C.* **1901** I, 654; *Frdl.* **6**, 471). — Die freie Base ist rot und löst sich leicht in Äther mit roter Farbe und grüner Fluorescenz (U.). — Bromid $C_{20}H_{19}N_2 \cdot Br$. Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 298° (Zers.) (U., N.). Leicht löslich in Wasser mit orangeroter Farbe (U.).

6-Acetamino-7-methyl-1.2-benzo-acridin $C_{20}H_{16}ON_2 = NC_{17}H_9(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-7-methyl-1.2-benzo-acridin beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (ULLMANN, D. R. P. 104667; *C.* **1899** II, 1008; *Frdl.* **5**, 382; U., NAEF, *B.* **33**, 918). — Prismen (aus Nitrobenzol). F: 320—321° (korr.); fast unlöslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Nitrobenzol; löslich in Eisessig und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., N.). — Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure verseift (U., N.).

6-Acetamino-7-methyl-1.2-benzo-acridin-hydroxymethylat, 6-Acetamino-7.10-dimethyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyd $C_{21}H_{20}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_{17}H_9(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Die entsprechenden Salze entstehen aus 6-Acetamino-7-methyl-1.2-benzo-acridin beim Erhitzen mit Methyljodid und Chloroform im Rohr auf 140—150° oder bei der Einw. von Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 160° (ULLMANN, NAEF, *B.* **33**, 2472). — Die bitter schmeckenden Salze sind leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; aus den wäßr. Lösungen werden durch überschüssige Natronlauge rote Flocken gefällt, die sich in Äther mit rotvioletter, allmählich verblassender Farbe lösen. — Jodid. Gelbe Nadeln. — Methylschwefelsaures Salz $C_{21}H_{19}ON_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

6-Acetamino-7-methyl-1.2-benzo-acridin-hydroxyäthylat, 10-Äthyl-6-acetamino-7-methyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyd $C_{22}H_{22}O_2N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_{17}H_9(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von 6-Acetamino-7-methyl-1.2-benzo-acridin mit Äthylbromid in Chloroform im Rohr auf 150° (ULLMANN, NAEF, *B.* **33**, 2475; U., D. R. P. 118439; *C.* **1901** I, 654; *Frdl.* **6**, 471). Das p-Toluolsulfonat erhält man beim Kochen von 6-Acetamino-7-methyl-1.2-benzo-acridin mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester in Nitrobenzol (U., WENNER, *A.* **327**, 122). — Roter Niederschlag. Schwer löslich in Äther mit rotvioletter Farbe (U.). — Bromid $C_{22}H_{21}ON_2 \cdot Br$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 265° bis 269° (U., N.). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (U.). — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_{22}H_{21}ON_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., W.).

3. 9-Amino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_4 < \frac{C(C_6H_5)(NH_2)}{NH} > C_6H_4$.

10-Methyl-9-[4-dimethylamino-anilino]-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{28}H_{27}N_3 = C_6H_4 < \frac{C(C_6H_5)[NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}{N(CH_3)} > C_6H_4$. *B.* Aus 9-Phenyl-acridin-hydroxymethylat und 4-Amino-dimethylanilin in trocknem Äther (GADAMER, *Ar.* **243**, 45; vgl. GA., *J. pr.* [2] **84** [1911], 819). — Gelbliche Krystalle. F: 188—189°; sehr schwer löslich in Äther, leicht in Benzol unter Zersetzung(?) (GA., *Ar.* **243**, 45).

14. Monoamine $C_nH_{2n-24}N_2$.

1. Amine $C_{19}H_{14}N_2$.

1. *2-Amino-9-phenyl-acridin* $C_{19}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 1 Mol 4-Amino-diphenylamin mit 2 Mol Benzoesäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 220—250° (HESS, BERNTHSEN, *B.* **18**, 692). Bei der Reduktion von 2-Nitro-9-phenyl-acridin in siedendem Alkohol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (ULLMANN, ERNST, *B.* **39**, 302). Durch Erhitzen von 2-Benzamino-9-phenyl-acridin mit 60%iger Schwefelsäure auf 150—200° (KEHRMANN, STÉPANOFF, *B.* **41**, 4136). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (U., E.), 204° (K., ST.). Leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in siedendem Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser; die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün; löslich in Eisessig mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., E.). Die Lösungen der einsäurigen Salze sind blutrot, die Lösungen der zweisäurigen Salze goldgelb (K., ST.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im

C_6H_5 · NH_2 · N

Rohr auf 200—220° 2-Oxy-9-phenyl-acridin (Bd. XXI, S. 155) (H., B.). — $C_{19}H_{14}N_2+HCl$. Bronzeglänzende Nadeln (aus Wasser); die Lösung in siedendem Wasser ist gelbstichig weinrot und färbt sich mit konz. Salzsäure gelb; die Lösungen in Alkohol und Eisessig sind orangerot; die alkoh. Lösung fluoresciert stark grün (U., E.).

2-Amino-9-phenyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-2-amino-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{20}H_{18}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Das Nitrat erhält man beim Erwärmen von 2-Acetamino-9-phenyl-acridin-chlormethylat mit Salzsäure und nachfolgendes Umsetzen des neutralisierten Reaktionsprodukts mit Natriumnitrat (Kehrmann, Stépanoff, *B.* **41**, 4137). — Die wäßrige oder alkoholische Lösung des Nitrats gibt mit Natronlauge pfirsichblütenrote Flocken, die sich in Äther mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen. — Nitrat $C_{20}H_{17}N_2\cdot NO_3$ (bei 110°). Schwarzrote, bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Wasser mit blutroter Farbe; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. — Chloroplatinat $2C_{20}H_{17}N_2\cdot Cl+PtCl_4$ (bei 120—130°). Dunkelrote Krystalle; unlöslich in Wasser.

2-Acetamino-9-phenyl-acridin $C_{21}H_{16}ON_2 = NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-9-phenyl-acridin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Ullmann, Ernst, *B.* **39**, 303). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 256°; schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich beim Erwärmen mit schwach gelber Farbe und blauer Fluorescenz, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin; die citronengelbe Lösung in Eisessig fluoresciert grün (U., E.); leicht löslich in verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (Kehrmann, Stépanoff, *B.* **41**, 4137).

2-Acetamino-9-phenyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-2-acetamino-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 2-Acetamino-9-phenyl-acridin mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol (Kehrmann, Stépanoff, *B.* **41**, 4137). — Die wäßr. Lösung des Chlorids gibt mit Natronlauge einen rötlichgrauen Niederschlag, dessen fast farblose äther. Lösung violette Fluorescenz zeigt. — Chlorid $C_{22}H_{19}ON_2\cdot Cl$. Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit goldgelber Farbe. Die Lösung schmeckt stark bitter und fluoresciert gelblich; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. — Chloroplatinat. $2C_{22}H_{19}ON_2\cdot Cl+PtCl_4$ (bei 120—130°). Goldgelber, krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser.

2-Benzamino-9-phenyl-acridin $C_{26}H_{18}ON_2 = NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei 12-stdg. Erhitzen von 4-Benzamino-diphenylamin mit Benzoesäure und Zinkchlorid auf 215—220° (Kehrmann, Stépanoff, *B.* **41**, 4135). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 246°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. Die Lösungen fluorescieren blau. — $C_{26}H_{18}ON_2+HCl$. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, sehr schwer in kaltem Wasser, löslich in siedendem, schwach angesäuertem Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

7-Nitro-2-amino-9-phenyl-acridin $C_{19}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-benzophenon mit p-Phenylendiamin im Kohlensäurestrom auf 200° (Ullmann, Ernst, *B.* **39**, 305). — Granatrote Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unscharf bei 181°. Leicht löslich in Chloroform, siedendem Benzol und siedendem Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin. Die Lösungen sind gelb bis gelbbraun; die Lösung in Eisessig ist trübe orangegelb. — $C_{19}H_{13}O_2N_3+HCl$. Gelbbraune Nadeln. Löslich in Alkohol und Eisessig mit trüber, gelber Farbe. Löst sich teilweise in siedendem Wasser; auf Zusatz geringer Mengen Salzsäure entsteht eine klare gelbe Lösung.

5.7-Dinitro-2-amino-9-phenyl-acridin $C_{19}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-2-[4-amino-anilino]-benzophenon (Bd. XIV, S. 80) mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° (Ullmann, Broido, *B.* **39**, 366). — Rotviolette Nadeln (aus Anilin). F: oberhalb 360°. Unlöslich in Äther, Ligroin und Alkohol, schwer in siedendem Toluol mit gelber, trüber Farbe; die rotviolette Lösung in siedendem Eisessig und die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure trüben sich auf Zusatz von Wasser.

2. ***3-Amino-9-phenyl-acridin*** $C_{19}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

3-Anilino-9-phenyl-acridin $C_{25}H_{18}N_2 = NC_{13}H_7(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N′-Diphenyl-N.N′-dibenzoyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII,

S. 47) beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 250° (BESTHORN, CURTMAN, *B.* **24**, 2045). — Braunrote Nadeln (aus Toluol). F: 196—197°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die äther. Lösung fluoresciert grünlich. Die Salze mit Mineralsäuren lösen sich in Wasser kaum, in Alkohol mit roter Farbe. — Beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 270—280° entsteht 3-Oxy-9-phenyl-acridin (Bd. XXI, S. 156). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Rubinrote, metallisch glänzende Krystalle (aus Alkohol).

3. *9-[4-Amino-phenyl]-acridin* $C_{19}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

9-[4-Dimethylamino-phenyl]-acridin $C_{21}H_{18}N_2 = NC_{13}H_8 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Acridon und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (ULLMANN, BADER, LABHARDT, *B.* **40**, 4796). — Gelbe Nadeln (aus Amylalkohol). Sintert bei 275°, schmilzt bei 279°. Sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, löslich in Benzol mit blaugrüner Fluorescenz, leicht löslich in siedendem Amylalkohol; löslich in Eisessig mit violettroter Farbe, in verd. Mineralsäuren und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

9-[4-Diäthylamino-phenyl]-acridin $C_{23}H_{22}N_2 = NC_{13}H_8 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acridon und Diäthylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (ULLMANN, BADER, LABHARDT, *B.* **40**, 4796). — Gelbbraune Prismen (aus Ligroin). F: 197°. Schwer löslich in Äther, löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in siedendem Benzol mit gelber Farbe; die violettrote Lösung in Eisessig wird beim Verdünnen mit Wasser gelb und fluoresciert grün.

2-Nitro-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin $C_{21}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-acridon und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (ULLMANN, BADER, LABHARDT, *B.* **40**, 4797). — Granatrote Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 225° (LEHMSTEDT, *B.* **60** [1927], 1371). Löslich in Toluol mit orangegelber Farbe, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol mit gelbroter Farbe, sehr schwer in Äther und Ligroin; die Lösungen in Toluol, Alkohol und in verd. Mineralsäuren fluorescieren schwach grün (U., B., LA.).

2.4-Dinitro-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin $C_{21}H_{16}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-acridon und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (ULLMANN, BADER, LABHARDT, *B.* **40**, 4799). — Dunkelgefärbte Blättchen (aus Toluol oder aus Salzsäure), violette Nadeln (aus Essigsäure). Löslich in siedendem Toluol mit roter, schwach blaustichiger Farbe, sehr schwer löslich in Alkohol mit weinroter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in Gelb umschlägt; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz.

4. *2-[4-Amino-phenyl]-5.6-benzo-chinolin* $C_{19}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

2-[4-Dimethylamino-phenyl]-5.6-benzo-chinolin („α-[p-Dimethylamino-phenyl]-β-naphthochinolin") $C_{21}H_{18}N_2 = NC_{13}H_8 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Dimethylamino-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) auf 300—310° (SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1743). — Bräunliche Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 245°. Schwer löslich in heißem Eisessig und Nitrobenzol, sehr schwer in heißem Chloroform. Die Lösung in Eisessig ist tiefrot.

2. Amine $C_{21}H_{18}N_2$.

1. *2.7-Dimethyl-9-[3-amino-phenyl]-acridin* $C_{21}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.7-Dimethyl-9-[3-nitro-phenyl]-acridin (Bd. XX, S. 524) beim Erhitzen von [3-Nitro-benzal]-p-toluidin oder 3''-Nitro-6.6'-diamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 285) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 200—210° (ULLMANN, *B.* **36**, 1024). — Gelbe Nadeln. F: 273°.

Monoacetylderivat $C_{23}H_{20}ON_2 = NC_{13}H_6(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Natriumacetat (U., *B.* **36**, 1024). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 280°. Unlöslich in Äther, löslich in siedendem Alkohol, löslich in Eisessig mit gelber Farbe.

2. *2.7-Dimethyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin* $C_{21}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog 2.7-Dimethyl-9-[3-amino-phenyl]-acridin (S. 478) (ULLMANN, *B.* **36**, 1023). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 268°. Löslich in Alkohol und siedendem Benzol mit gelber, in Eisessig mit roter Farbe; löslich in Äther mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die Lösungen in verd. Mineralsäuren sind orangegelb. — Färbt tannierte Baumwolle schwach rötlich.

$C_6H_4 \cdot NH_2$; CH_3; CH_3; N

15. Monoamine $C_nH_{2n-26}N_2$.

1. Amine $C_{21}H_{16}N_2$.

1. *9-[3-Amino-styryl]-acridin* $C_{21}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 9-[3-Nitro-styryl]-acridin mit Zinnchlorür, Salzsäure und Eisessig (PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1907** II, 1528). — Gelbliche Nadeln (aus Pyridin). F: 232—234°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Hydrochlorid. Ziegelrotes Krystallpulver. Löslich in Wasser mit grünlichgelber Farbe.

$CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$; N

2. *9-[4-Amino-styryl]-acridin* $C_{21}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 9-[4-Nitro-styryl]-acridin mit Zinnchlorür und Salzsäure (PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1907** II, 1528). Durch Zusammenschmelzen von 9-Methyl-acridin mit 4-Amino-benzaldehyd und Zinkchlorid (P.-K.). — Braungelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 209°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Färbt Wolle und Seide in saurer Lösung violett, tannierte Baumwolle braunviolett.

$CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$; N

9-[4-Dimethylamino-styryl]-acridin $C_{23}H_{20}N_2 = NC_{13}H_8 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit 9-Methyl-acridin auf 135° (PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1907** II, 1528). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 238—239,5°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Das Hydrochlorid färbt Wolle und Seide indigblau, tannierte Baumwolle grünlichblau. — $C_{23}H_{20}N_2 + HCl$. Dunkelblaue Krystalle.

2. 4-Amino-2.3.5-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{18}N_2 = \begin{matrix} H_2N \cdot C & \text{——} & C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot C \cdot & NH & \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim

Kochen von 4-Nitroso-2.3.5-triphenyl-pyrrol (Bd. XXI, S. 365) mit Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge oder mit Zinkstaub in alkoholisch-wäßriger Essigsäure (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **14** I, 703; II, 168). — Nadeln (aus Benzol). F: 183—184° (Zers.). — Gibt beim Diazotieren mit Natriumnitrit in Essigsäure 4-Diazo-2.3.5-triphenyl-pyrrol (s. u.) (A., *R. A. L.* [5] **14** II, 169).

4-Diazo-2.3.5-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{15}N_3$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. a. ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** II, 790. — *B.* Man diazotiert 4-Amino-2.3.5-triphenyl-pyrrol mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (ANGELICO, *R. A. L.* [5]

I. C——$C \cdot C_6H_5$; N_2; $C_6H_5 \cdot C$—N—$C \cdot C_6H_5$ II. $N_2:C$——$C \cdot C_6H_5$; $C_6H_5 \cdot C:N \cdot C \cdot C_6H_5$ III. N===N—; C——C—; $C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5$

14 II, 169). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 158—159° (Zers.) (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **14** II, 169). Sehr leicht löslich Benzol (ANGELICO, LABISI, *G.* **40** I, 416). — Liefert bei 36-stdg. Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure die Verbindung der Formel III (Syst. No. 3819) (ANGELICO, *G.* **39** II, 139; *R. A. L.* [5] **17** II, 659). Bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumjodid in Äther entsteht eine Verbindung $C_{24}H_{21}N_3$ (gelbe Krystalle; F: 120°) (A., L.). — $C_{22}H_{15}N_3 + HCl$. Gelbliches Pulver. Zersetzt sich gegen 160° (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **14** II, 170). — $C_{22}H_{15}N_3 + H_2SO_4$. Hellgrüne Nadeln. F: 190° (Zers.) (A., L.). — $C_{22}H_{15}N_3 + HNO_3$. Braunroter Niederschlag (aus Essigsäure). F: 175° (Zers.); verändert sich am Licht (A., L.). — Pikrat $C_{22}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Braune Nadeln. F: 206° (Zers.) (A., L.).

4-Benzamino-2.3.5-triphenyl-pyrrol(?) $C_{29}H_{22}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C & \text{——} & C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot C \cdot & NH & \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus 4-Amino-2.3.5-triphenyl-pyrrol und Benzoylchlorid in Pyridin (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **14** I, 703). — Krystalle (aus Benzol). F: 123° (Zers.).

[2.4.5-Triphenyl-pyrryl-(3)]-harnstoff $C_{23}H_{19}ON_3 = \begin{matrix} H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C & \text{——} & C\cdot C_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH & \cdot & C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Amino-2.3.5-triphenyl-pyrrol und Kaliumcyanat (ANGELICO, *R. A. L.* [5] **14** I, 703). — Krystalle (aus Alkohol). F: 238° (Zers.).

16. Monoamine $C_nH_{2n-28}N_2$.

1. 6-Amino-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{23}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

CH(C₆H₅)
NH
·NH₂

6-Dimethylamino-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{25}H_{22}N_2 = C_{10}H_6{<}\substack{CH(C_6H_5)\\NH}{>}C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Amino-dimethylanilin, Benzaldehyd und β-Naphthol bei 170—180° (ULLMANN, ROZENBAND, MÜHLHAUSER, GRETHER, *B.* **35**, 326). — Krystallpulver (aus Benzol). F: ca. 230°. Leicht löslich in siedendem Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther. — Wird beim Durchleiten von Luft durch die essigsaure Lösung langsam, rascher beim Erhitzen seiner Lösung in salzsäurehaltigem Alkohol mit Ferrichlorid zu 6-Dimethylamino-9-phenyl-1.2-benzo-acridin oxydiert.

2. 6-Amino-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{24}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 1 Mol 2.4-Diamino-toluol mit 1 Mol Benzaldehyd auf 110° und steigert die Temperatur nach Zugabe von $1^1/_2$ Mol β-Naphthol allmählich auf 200—205° (ULLMANN, RACOVITZA, ROZENBAND, *B.* **35**, 319; U., D. R. P. 127586; *C.* **1902** I, 340; *Frdl.* **6**, 466). Aus 4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 343) und β-Naphthol bei 190° (U., R., R.; U., D. R. P. 108273; *C.* **1900** I, 1080; *Frdl.* **5**, 384). — Krystalle (aus Anilin). F: 271° (unscharf); löslich in siedendem Aceton, Benzol und Anilin, fast unlöslich in Alkohol und Äther (U., R., R.). — Geht an der Luft, rascher beim Kochen seiner Lösung in salzsäurehaltigem Alkohol mit Ferrichlorid in 6-Amino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin über (U., R., R.; U.).

CH(C₆H₅)
·CH₃
NH
·NH₂

6-Methylamino-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{25}H_{22}N_2 = C_{10}H_6{<}\substack{CH(C_6H_5)\\NH}{>}C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 4-Amino-2-methylamino-toluol mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad und schmilzt das Reaktionsprodukt mit β-Naphthol bei 200° (ULLMANN, ROZENBAND, MÜHLHAUSER, GRETHER, *B.* **35**, 328). — Krystallpulver (aus Benzol). F: ca. 247°. Schwer löslich in siedendem Alkohol mit gelblicher Farbe und blaugrüner Fluorescenz; die Lösung in Benzol fluoresciert blau. — Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid in alkoholisch-essigsaurer Lösung 6-Methylamino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin.

6-Dimethylamino-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{26}H_{24}N_2 = C_{10}H_6{<}\substack{CH(C_6H_5)\\NH}{>}C_6H_2(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Kondensationsprodukts aus 4-Amino-2-dimethylamino-toluol und Benzaldehyd mit β-Naphthol auf 220° (ULLMANN, ROZENBAND, MÜHLHAUSER, GRETHER, *B.* **35**, 333). — Krystalle (aus Benzol). F: ca. 238°. Löslich in siedendem Alkohol und siedendem Benzol mit gelblicher Farbe und blauer Fluorescenz. — Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in alkoh. Essigsäure 6-Dimethylamino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin.

6-Äthylamino-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{26}H_{24}N_2 = C_{10}H_6{<}\substack{CH(C_6H_5)\\NH}{>}C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-2-äthylamino-toluol, Benzaldehyd und β-Naphthol bei 220—230° (ULLMANN, ROZENBAND, MÜHLHAUSER, GRETHER, *B.* **35**, 330; U., D. R. P. 128754; *C.* **1902** I, 610; *Frdl.* **6**, 468). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 227°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol; die gelblichen Lösungen in Alkohol und Benzol fluorescieren blau.

6-Diäthylamino-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{28}H_{28}N_2 = C_{10}H_6{<}\substack{CH(C_6H_5)\\NH}{>}C_6H_2(CH_3)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Amino-2-diäthylamino-toluol, Benzaldehyd und β-Naphthol bei 150—180° (ULLMANN, ROZENBAND, MÜHLHAUSER, GRETHER, *B.* **35**, 335). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 186°. Löslich in siedendem Alkohol und in Äther; die Lösungen fluorescieren intensiv blau.

17. Monoamine $C_nH_{2n-30}N_2$.

1. Amine $C_{23}H_{16}N_2$.

1. *7-Amino-9-phenyl-3.4-benzo-acridin* $C_{23}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 7-Nitro-9-phenyl-3.4-benzo-acridin (Bd. XX, S. 533) mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (Ullmann, Ernst, *B.* **39**, 305). — Braune Nadeln. F: 224°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, reichlich löslich beim Erwärmen mit citronengelber Farbe und grüner Fluorescenz; leicht löslich in Benzol und Chloroform mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Die Lösung in Essigsäure ist trübe orangegelb. Die gelbe, grün fluorescierende Lösung in konz. Schwefelsäure bleibt auf Zusatz von Wasser gelb. — $C_{23}H_{16}N_2 + HCl$. Rote Nadeln. Die orangerote Lösung in Alkohol fluoresciert grün. Wird beim Kochen mit Wasser teilweise hydrolysiert.

2. *6-Amino-9-phenyl-1.2-benzo-acridin* $C_{23}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel.

6-Dimethylamino-9-phenyl-1.2-benzo-acridin $C_{25}H_{20}N_2 = NC_{17}H_9(C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 6-Dimethylamino-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin mit Ferrichlorid in salzsäurehaltigem Alkohol (Ullmann, Rozenband, Mühlhauser, Grether, *B.* **35**, 327). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). F: 216°. Löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, in Benzol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, in Eisessig mit roter Farbe und grüner Fluorescenz. — Das Hydrochlorid färbt tannierte Baumwolle blaustichig rot. — $C_{25}H_{20}N_2 + HCl$. Ziegelrote Nadeln (aus Essigsäure). Löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz; leicht löslich in sehr verd. Essigsäure mit blaustichig roter Farbe, löslich in siedendem Wasser unter teilweiser Hydrolyse. — $2C_{25}H_{20}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Rotes Pulver. Unlöslich in Wasser.

6-Äthylamino-9-phenyl-1.2-benzo-acridin $C_{25}H_{20}N_2 = NC_{17}H_9(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Neben einem (nicht näher untersuchten) schwach basischen Produkt bei der Kondensation von N-Äthyl-m-phenylendiamin mit Benzaldehyd und β-Naphthol und nachfolgenden Oxydation (Ullmann, Rozenband, Mühlhauser, Grether, *B.* **35**, 327). — Gelbbraune Krystalle (aus Benzol). F: 220—221°. Die Lösungen in Alkohol und Benzol sind gelbstichiger als die des entsprechenden Dimethylaminoderivats; die Lösung in Benzol fluoresciert blaugrün.

6-β-Naphthylamino-9-phenyl-1.2-benzo-acridin $C_{33}H_{22}N_2 = NC_{17}H_9(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Neben N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-dibenzoyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 47) beim Erhitzen von N.N'-Di-β-naphthyl-m-phenylendiamin mit Benzoylchlorid auf 120° (O. Fischer, Schütte, *B.* **26**, 3087). Man erhitzt N.N'-Di-β-naphthyl-N.N'-dibenzoyl-m-phenylendiamin oder ein Gemisch von N.N'-Di-β-naphthyl-m-phenylendiamin und Benzoesäure mit Zinkchlorid auf 240° (F., Sch.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 244°. Ziemlich leicht löslich mit gelbgrüner Fluorescenz in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Bildet rote, gut färbende Salze, die keine ausgesprochene Fluorescenz besitzen.

3. *7-Amino-9-phenyl-1.2-benzo-acridin* $C_{23}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 7-Nitro-9-phenyl-1.2-benzo-acridin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol (Ullmann, Ernst, *B.* **39**, 304). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 282°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in siedendem Chloroform und siedendem Alkohol; die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün bis blaugrün. Die orangefarbene essigsaure Lösung bleibt auf Zusatz von Wasser klar. — $C_{23}H_{16}N_2 + HCl$. Bordeauxrote Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure mit orangegelber Farbe. Färbt sich beim Kochen mit Wasser gelb.

2. 6-Amino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin

$C_{24}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Amino-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin mit Ferrichlorid in salzsäurehaltigem Alkohol (Ullmann, Racovitza, Rozenband, *B.* **35**, 320; U., D. R. P. 108273, 127586; *C.* **1900** I, 1080; **1902** I, 340; *Frdl.*

5, 384; 6, 466). — Citronengelbe Nadeln (aus Anilin). F: 276°; schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, löslich in siedendem Benzol und Toluol mit gelblicher Farbe und grünblauer Fluorescenz; konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., R., R.). — Geht durch Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure unter Druck auf 200—210° in 6-Oxy-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin (Bd. XXI, S. 159) über (U., FITZENKAM, *B.* 38, 3789). — $C_{24}H_{18}N_2 + HCl$. Rubinrote Krystalle; löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser; löslich in heißer Essigsäure; die Lösungen sind orangegelb und fluorescieren grün (U., R., R.).

Hydroxymethylat, 6-Amino-7.10-dimethyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyd $C_{25}H_{22}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_{17}H_8(CH_3)(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Die entsprechenden Salze entstehen bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 6-Amino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzoacridin in Nitrobenzol bei 150° oder beim Kochen von 6-Acetamino-7.10-dimethyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridiniumchlorid in Wasser oder Alkohol mit konz. Salzsäure (ULLMANN, RACOVITZA, ROZENBAND, *B.* 35, 324). — Bei der Einw. von Natronlauge auf das Nitrat entsteht ein blauvioletter Niederschlag, der sich in Äther sehr schwer mit der gleichen Farbe löst. — Chlorid $C_{25}H_{21}N_2\cdot Cl$. Rote Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser mit orangeroter Farbe. — Dichromat $(C_{25}H_{21}N_2)_2Cr_2O_7$. Dunkelrotes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in Alkohol und Wasser. — Nitrat $C_{25}H_{21}N_2\cdot NO_3$. Rote Krystalle. Schwerer löslich in Wasser als das Chlorid; löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösungen fluorescieren grün. — Chloroplatinat $2C_{25}H_{21}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle.

6-Methylamino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin $C_{25}H_{20}N_2 = NC_{17}H_8(CH_3)(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Methylamino-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin mit Ferrichlorid in alkoholisch-essigsaurer Lösung (ULLMANN, ROZENBAND, MÜHLHAUSER, GRETHER, *B.* 35, 329). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 270°; unlöslich in Ligroin, leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., R., M., G.). — Das Hydrochlorid färbt tannierte Baumwolle orange (U., D. R. P. 128754; *C.* **1902** I, 610; *Frdl.* 6, 468). — $C_{25}H_{20}N_2 + HCl$. Orangerote Nadeln (aus verd. Essigsäure); sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol mit orangegelber Farbe (U., R., M., G.; U.).

6-Dimethylamino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin $C_{26}H_{22}N_2 = NC_{17}H_8(CH_3)(C_6H_5)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 6-Dimethylamino-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin mit Ferrichlorid in alkoholisch-essigsaurer Lösung in der Wärme (ULLMANN, ROZENBAND, MÜHLHAUSER, GRETHER, *B.* 35, 333). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin); F: 210°; löslich in siedendem Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; löslich in Eisessig mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (U., R., M., G.). — Das Hydrochlorid färbt tannierte Baumwolle orangerot (U., D. R. P. 128754; *C.* **1902** I, 610; *Frdl.* 6, 468). — $C_{26}H_{22}N_2 + HCl$. Rote Nadeln. Löslich in Alkohol mit gelbstichig roter Farbe und grüner Fluorescenz, in heißer Essigsäure mit orangeroter Farbe; löslich in siedendem Wasser unter teilweiser Hydrolyse; die Lösung in konz. Salzsäure ist gelb (U., R., M., G.; U.). — $C_{26}H_{22}N_2 + HNO_3$. Rote Blättchen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz (U., R., M., G.).

6-Äthylamino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin $C_{26}H_{22}N_2 = NC_{17}H_8(CH_3)(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von 6-Äthylamino-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin mit Ferrichlorid in einem mit etwas konz. Salzsäure versetzten Gemisch von Alkohol und Eisessig (ULLMANN, ROZENBAND, MÜHLHAUSER, GRETHER, *B.* 35, 330; U., D. R. P. 128754; *C.* **1902** I, 610; *Frdl.* 6, 468). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 258°; löslich in Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und grüner bezw. blaugrüner Fluorescenz, löslich in Eisessig mit orangegelber Farbe; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Verdünnen mit Wasser rot unter Abscheidung des schwer löslichen, krystallisierten Sulfats (U., R., M., G.). — Das Hydrochlorid färbt tannierte Baumwolle orange (U.). — $C_{26}H_{22}N_2 + HCl$. Rote Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Essigsäure). Fast unlöslich in kaltem Wasser; die Lösungen in Alkohol und in heißer verdünnter Essigsäure sind gelb bezw. orange und fluorescieren grün; beim Kochen mit Wasser erfolgt Hydrolyse (U., R., M., G.; U.). — $C_{26}H_{22}N_2 + HNO_3$. Hellrote Blättchen. Löslich in siedendem Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., R., M., G.).

6-Diäthylamino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin $C_{28}H_{26}N_2 = NC_{17}H_8(CH_3)(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 6-Diäthylamino-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin mit Ferrichlorid in alkoholisch-essigsaurer Lösung in der Wärme oder mit Brom in Benzol (ULLMANN, ROZENBAND, MÜHLHAUSER, GRETHER, *B.* 35, 336). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 200—201°. Leicht löslich in Alkohol, Äther

und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die orangerote Lösung in Essigsäure und die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluorescieren ebenfalls grün. — Das Hydrobromid färbt tannierte Baumwolle orangerot. — $C_{28}H_{26}N_2 + HBr$. Rote Blättchen (aus bromwasserstoffsäurehaltigem Alkohol). Leicht löslich in warmem Alkohol und warmer verdünnter Essigsäure mit roter bezw. orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz; sehr schwer löslich in Wasser unter teilweiser Hydrolyse.

6 - Benzylamino - 7 - methyl - 9 - phenyl - 1.2 - benzo - acridin $C_{31}H_{24}N_2 = NC_{17}H_8(CH_3)(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt 4-Amino-2-benzylamino-toluol mit Benzaldehyd auf 70—80°, erhitzt nach Zusatz von β-Naphthol weiter auf 180° und oxydiert die entstandene Leukobase mit Ferrichlorid in alkoh. Essigsäure oder mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff (Ullmann, Rozenband, Mühlhauser, Grether, *B.* **35**, 339). — Hellgelbe Nadeln (aus Toluol). F: ca. 302°; leicht löslich in Anilin, Nitrobenzol und Eisessig, löslich in siedendem Benzol und Toluol, sehr schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser krystallisiert das Sulfat aus (U., R., M., G.). — Das Hydrochlorid färbt tannierte Baumwolle in essigsaurem Bad orangegelb (U., R., M., G.; U., D. R. P. 128754; *C.* **1902** I, 610; *Frdl.* **6**, 468). — $C_{31}H_{24}N_2 + HCl$. Rote Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Alkohol und in heißer Essigsäure mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz; sehr schwer löslich in siedendem Wasser unter Hydrolyse (U., R., M., G.; U.). — $C_{31}H_{24}N_2 + HBr$. Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). Schwerer löslich als das Hydrochlorid (U., R., M., G.).

6 - Acetamino - 7 - methyl - 9 - phenyl - 1.2 - benzo - acridin $C_{26}H_{20}ON_2 = NC_{17}H_8(CH_3)(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 6-Amino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (Ullmann, Racovitza, Rozenband, *B.* **35**, 322; vgl. U., D. R. P. 118439; *C.* **1901** I, 654; *Frdl.* **6**, 471). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 265°; leicht löslich in Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz; unlöslich in Ligroin und Wasser (U., R., R.). — Bei der Einw. von Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150° entsteht das methylschwefelsaure Salz des 6-Acetamino-7.10-dimethyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyds (s. u.) (U., R., R.), beim Behandeln mit Äthylbromid bei 160—170° erhält man (nicht näher beschriebenes) 6-Acetamino-7-methyl-10-äthyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridiniumbromid (U.).

6-Acetamino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin-hydroxymethylat, 6-Acetamino-7.10-dimethyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyd bezw. **6-Acetamino-9-oxy-7.10-dimethyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin** $C_{27}H_{24}O_2N_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Salze entspricht der Formel I, die der Carbinolbase der

I. (C_6H_5; CH_3; $NH\cdot CO\cdot CH_3$; N; HO CH_3) II. ($C(C_6H_5)(OH)$; $N(CH_3)$; CH_3; $NH\cdot CO\cdot CH_3$)

Formel II. — *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 6-Acetamino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin in Nitrobenzol bei 150°; man führt es mit Natriumchlorid in wäßr. Lösung in das Chlorid über und gewinnt durch Einw. von Ammoniak in alkoh. Lösung daraus die Carbinolbase (Ullmann, Racovitza, Rozenband, *B.* **35**, 322). — Blaßrosa Blättchen (aus Xylol). F: 210° (Zers.). Leicht löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in Eisessig mit gelber Farbe. — Die gelbe Lösung in Toluol oder Xylol wird beim Erhitzen rot bis violettrot und nimmt beim Erkalten wieder die ursprüngliche Färbung an. Die alkoh. Lösung des Chlorids färbt sich auf Zusatz von Natronlauge rot und entfärbt sich dann unter Bildung eines krystallinischen weißen Niederschlags. — Chlorid $C_{27}H_{23}ON_2\cdot Cl$. Orangegelbe Krystalle. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter. Mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich in heißem Wasser und sehr leicht in Alkohol. — Dichromat $(C_{27}H_{23}ON_2)_2Cr_2O_7$. Rotes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{27}H_{23}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

B. Diamine.

1. Diamine $C_nH_{2n+3}N_3$.

α.α'-Diamino-äthylenimin $C_2H_7N_3 = H_2N\cdot HC\overset{}{\underset{NH}{<>}}CH\cdot NH_2$.

N-Phenyl-α.α'-dianilino-äthylenimin $C_{20}H_{19}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot HC\underset{N(C_6H_5)}{<>}CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. Eine unter dieser Formel beschriebene Verbindung wurde von RUGGLI, MARSZAK (*Helv.* **11** [1928], 180) als Anilinoessigsäure-[N.N'-diphenyl-amidin] (Bd. XII, S. 557) erkannt.

N-p-Tolyl-α.α'-di-p-toluidino-äthylenimin $C_{23}H_{25}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot HC\underset{N(C_6H_4\cdot CH_3)}{<>}CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Eine unter dieser Formel beschriebene Verbindung wurde von RUGGLI, MARSZAK (*Helv.* **11** [1928], 180) als p-Toluidino-essigsäure-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] (Bd. XII, S. 980) erkannt.

2. Diamine $C_nH_{2n+1}N_3$.

Diamin $C_2H_5N_3 = H_2N\cdot HC\underset{N}{<>}C\cdot NH_2$.

Verbindung $C_{10}H_{21}N_3 = (C_2H_5)_2N\cdot HC\underset{N}{<>}C\cdot N(C_2H_5)_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. IV, S. 99.

3. Diamine $C_nH_{2n-1}N_3$.

1. **2.5-Diamino-pyrrol** (Succinimidin) $C_4H_7N_3 = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ H_2N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH_2 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.5-Diimino-pyrrolidin, Bd. XXI, S. 372.

2.5-Bis-methylamino-pyrrol (Dimethylsuccinimidin) $C_6H_{11}N_3 = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ CH_3\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot CH_3 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.5-Bis-methylimino-pyrrolidin, Bd. XXI, S. 372.

2.5-Bis-diäthylamino-pyrrol, Tetraäthylsuccinimidin $C_{12}H_{23}N_3 = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ (C_2H_5)_2N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von salzsaurem Bernsteinsäure-bis-iminoäthyläther mit Diäthylamin in alkoh. Lösung (PINNER, *B.* **23**, 2930). — $2C_{12}H_{23}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. F: 202°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

2.5-Bis-dipropylamino-pyrrol, Tetrapropylsuccinimidin $C_{16}H_{31}N_3 = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PINNER, *B.* **23**, 2931). — $C_{16}H_{31}N_3 + 2HNO_3$. Prismen. F: 53°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salpetersäure. — $2C_{16}H_{31}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Spieße (aus Wasser). F: 174°. Sehr schwer löslich in Wasser.

2. **2.6-Diamino-1.4(oder 3.4)-dihydro-pyridin** (Glutarimidin) $C_5H_9N_3 = \begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CH \\ H_2N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2N\cdot \overset{\|}{C}\text{—}N\text{=}\overset{|}{C}\cdot NH_2 \end{matrix}$.

2.6-Bis-dimethylamino-1.4(oder 3.4)-dihydro-pyridin, Tetramethylglutarimidin $C_9H_{17}N_3 = NC_5H_5[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von salzsaurem Glutarsäure-bis-iminoisobutyläther mit Dimethylamin in alkoh. Lösung (PINNER, *B.* **23**, 2946; vgl. a. P., Die Imidoäther [Berlin 1892], S. 147). — $2C_9H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Würfel. F: 210° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

2.6-Bis-äthylamino-1.4 (oder 3.4)-dihydro-pyridin (Diäthylglutarimidin) $C_9H_{17}N_3 = NC_5H_5(NH\cdot C_2H_5)_2$ ist desmotrop mit 2.6-Bis-äthylimino-piperidin, Bd. XXI, S. 382.

2.6-Bis-diäthylamino-1.4 (oder 3.4)-dihydro-pyridin, Tetraäthylglutarimidin $C_{13}H_{25}N_3 = NC_5H_5[N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Aufbewahren von salzsaurem Glutarsäure-bis-iminoisobutyläther mit Diäthylamin in alkoh. Lösung (PINNER, *B.* **23**, 2946). — $2C_{13}H_{25}N_3+2HCl+PtCl_4$. Dunkelrote Nadeln. F: 141°.

2.6-Bis-dipropylamino-1.4 (oder 3.4)-dihydro-pyridin, Tetrapropylglutarimidin $C_{17}H_{33}N_3 = NC_5H_5[N(CH_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PINNER, *B.* **23**, 2946). — $C_{17}H_{33}N_3+HBr+2Br$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 86°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — $2C_{17}H_{33}N_3+2HCl+PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle. F: 178°.

4. Diamine $C_nH_{2n-3}N_3$.

1. Diamine $C_5H_7N_3$.

1. ***2.4-Diamino-pyridin*** $C_5H_7N_3$, Formel I.

I. [Pyridinring mit NH_2 in 4 und NH_2 in 2] II. [Pyridinring mit NH_2, Cl, Cl, Cl, NH_2]

3.5.6-Trichlor-2.4-diamino-pyridin $C_5H_4N_3Cl_3$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von Pentachlor-pyridin, 2.3.5.6-Tetrachlor-4-amino-pyridin oder 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-pyridin mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 170—180° (SELL, DOOTSON, *Soc.* **73**, 780; **77**, 772). — Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Benzol, mäßig löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalien. — $2C_5H_4N_3Cl_3+2HCl+PtCl_4$. Nadeln mit ca. $3H_2O$.

2. ***2.6-Diamino-pyridin*** $C_5H_7N_3$, Formel III.

III. $H_2N\cdot$[Pyridinring]$\cdot NH_2$ IV. $H_2N\cdot$[Pyridinring mit Cl, Cl]$\cdot NH_2$

3.5-Dichlor-2.6-diamino-pyridin $C_5H_5N_3Cl_2$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorisonicotinsäure mit Ammoniak (D: 0,88) im Rohr auf 200° (SELL, DOOTSON, *Soc.* **71**, 1083). — Nadeln (aus Wasser). F: 200°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther. Sehr schwer löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalien. — $2C_5H_5N_3Cl_2+2HCl+PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln.

2. **3.5-Diamino-2.6-dimethyl-pyridin, β.β'-Diamino-α.α'-lutidin** $C_7H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Bis-carbäthoxyamino-2.6-dimethyl-pyridin mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100—120° (MOHR, *B.* **33**, 1118). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 169—170°. Leicht löslich in kaltem Wasser, 100 g siedendes Benzol lösen ca. 2,1 g. Leicht löslich in verd. Alkalien. — $C_7H_{11}N_3+HCl+H_2O$. *B.* Durch Umkrystallisieren des neutralen Hydrochlorids (s. u.) aus siedendem Wasser (M.). Nadeln. Wird bei 275° dunkelbraun, bei 280° schwarz und ist bei 290° völlig zersetzt. — $C_7H_{11}N_3+2HCl+H_2O$. Prismen oder Tafeln (aus rauchender Salzsäure). Verliert bei 110° das Krystallwasser und 1HCl. F: 270—280° (Zers.).

[Formel: $H_2N\cdot$, $\cdot NH_2$, $CH_3\cdot$, $\cdot CH_3$ am Pyridinring]

3.5-Bis-carbäthoxyamino-2.6-dimethyl-pyridin $C_{13}H_{19}O_4N_3 = NC_5H(CH_3)_2(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diazid mit Alkohol (MOHR, *B.* **33**, 1118). — Prismen. F: 157°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

5. Diamine $C_nH_{2n-9}N_3$.

1. Diamine $C_9H_9N_3$.

1. ***2.4-Diamino-chinolin*** $C_9H_9N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Chinolinring mit NH_2 in 4 und NH_2 in 2]

2.4-Dianilino-chinolin $C_{21}H_{17}N_3 = NC_9H_5(NH\cdot C_6H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von 2.4-Dichlor-chinolin mit Anilin auf 130° (EPHRAIM, *B.* **26**, 2230). Beim Erhitzen von 2-Chlor-4-anilino-chinolin mit Anilin bis nahe zum Sieden (NIEMENTOWSKI, *B.* **40**, 4291). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145° (N.), 149° (E.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und verd. Essigsäure, schwer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (N.). — Hydrochlorid. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser (N.).

2. *5.7-Diamino-chinolin* $C_9H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5.7-Dinitro-chinolin (Bd. XX, S. 378) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (CLAUS, KRAMER, *B.* 18, 1247; vgl. KAUFMANN, HÜSSY, *B.* 41, 1736). Bei 3—4-stündigem Kochen von salzsaurem 5.7-Diamino-8-oxy-chinolin mit verd. Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor (CLAUS, DEWITZ, *J. pr.* [2] 53, 544). — Gelbliche Nadeln. F: 156° (unkorr.) (CL., K.). Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig (CL., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol (CL., K.). — $C_9H_9N_3+2HI$. Rote Nadeln. F: 215—216° (CL., D.). Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_9H_9N_3+2HCl+PtCl_4$. Dunkelrote Nadeln (CL., K.). — $C_9H_9N_3+2HCl+PtCl_4$. Dunkelrotes Pulver (CL., D.; vgl. CL., K.).

3. *6.8-Diamino-chinolin* $C_9H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6.8-Dinitro-chinolin (Bd. XX, S. 379) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (CLAUS, KRAMER, *B.* 18, 1249). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 162—163° (unkorr.). Ist nicht sublimierbar. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdampf. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Benzol, sehr schwer in Chloroform und Ligroin. — $2C_9H_9N_3+2HCl+PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich von 120° an. Wird durch Wasser zerlegt.

2. 3.4-Diamino-2-methyl-chinolin, 3.4-Diamino-chinaldin $C_{10}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-4-amino-chinaldin mit Zinn und Salzsäure (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1983). — $C_{10}H_{11}N_3$ + HCl. Krystalle.

6. Diamine $C_nH_{2n-13}N_3$.

1. Diamine $C_{12}H_{11}N_3$.

1. *2.7-Diamino-carbazol* $C_{12}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.2'.4'-Tetraamino-diphenyl mit 18%iger Salzsäure im Rohr auf 180—190° (TÄUBER, *B.* 23, 3267; D. R. P. 58165; *Frdl.* 3, 33; ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* 5, 111). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 200° an (T., *B.* 23, 3267). — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: Höchster Farbw., D. R. P. 98432, 162625; *C.* 1898 II, 1110; 1905 II, 1058; *Frdl.* 5, 484; 8, 855. — $C_{12}H_{11}N_3+H_2SO_4$. Nadeln. Fast unlöslich in siedendem Wasser (T., *B.* 23, 3267).

2. *3.6-Diamino-carbazol* $C_{12}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.5.2'.5'-Tetraamino-diphenyl mit 15—20%iger Salzsäure im Rohr auf 180—190° (TÄUBER, *B.* 25, 131). Beim Behandeln von 3.6-Dinitro-carbazol mit Zinkstaub und Natronlauge, mit $Na_2S_2O_4$ oder mit anderen Reduktionsmitteln (BASF, D. R. P. 46438; *Frdl.* 2, 448; ZIERSCH, *B.* 42, 3799; vgl. WIRTH, D. R. P. 139568; *C.* 1903 I, 746; *Frdl.* 7, 71). — Blättchen (aus Alkohol). Wird bei 260° dunkel, ist bei 290° noch nicht geschmolzen (T.). Ist sehr lichtempfindlich (Z.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Benzol (T.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BASF; *Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. 531; Höchster Farbw., D. R. P. 98432; *C.* 1898 II, 1110; *Frdl.* 5, 485. — **Hydrochlorid.** Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kalter 10%iger Salzsäure (BASF; T.). — $C_{12}H_{11}N_3+H_2SO_4$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in sehr verd. Salzsäure (BASF; T.).

3.6-Bis-benzamino-carbazol $C_{26}H_{19}O_2N_3 = HNC_{12}H_6(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 3.6-Diamino-carbazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ZIERSCH, *B.* 42, 3799). — Blättchen (aus Eisessig). F: 270°.

1.8-Dichlor-3.6-diamino-carbazol $C_{12}H_9N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1.8-Dichlor-3.6-dinitro-carbazol mit $Na_2S_2O_4$ in alkoh. Natronlauge (ZIERSCH, *B.* 42, 3799). — Gelbliche Flocken. — **Sulfat.** Nadeln. F: 320° (Zers.).

2. 2-[3.4-Diamino-styryl]-pyridin, α-[3.4-Diamino-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthylen, 3'.4'-Diamino-α-stilbazol $C_{13}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3'⟩-[4'-amino-α-stilbazol] (S. 589) mit Zinnchlorür und Salzsäure (AHRENS, LUTHER, *B.* 40, 3406). — Gelbe Nadeln. F: 126—127°.

Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_{13}N_3 + 3HCl$. Gelbrote Nadeln. — $C_{13}H_{13}N_3 + 3HCl + 3HgCl_2$. Rote Nadeln (aus Wasser). — $C_{13}H_{13}N_3 + 3HCl + 3SnCl_2$. Rote Nadeln. F: 240—241°.

3. Diamine $C_{14}H_{15}N_3$.

1. ***2-Methyl-6-[2.5-diamino-styryl]-pyridin, α-[2.5-Diamino-phenyl]-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 2'.5'-Diamino-6-methyl-α-stilbazol*** $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5'⟩-[2'-amino-6-methyl-α-stilbazol] (S. 589) mit Zinnchlorür und Salzsäure (AHRENS, LUTHER, *B.* **40**, 3405). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148—149°. — $C_{14}H_{15}N_3 + 3HCl$. Nadeln. F: 249—250° (Zers.). — $C_{14}H_{15}N_3 + 3HCl + 3HgCl_2$. Gelbe Nadeln. F: 179—180°. — $C_{14}H_{15}N_3 + 3HCl + 3SnCl_2$. Gelbbraune Nadeln. F: 245—246° (Zers.). — $2C_{14}H_{15}N_3 + 6HCl + 3PtCl_4$. Flockiger Niederschlag.

$(H_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot C_5H_3N \cdot CH_3$ [Formel: Pyridinring mit N und CH_3]

2. ***2.7-Diamino-3.6-dimethyl-carbazol*** $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-diphenyl mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 190—200° (TÄUBER, LOEWENHERZ, *B.* **24**, 1033; T., D. R. P. 58165; *Frdl.* **3**, 33). — Nadeln (aus Alkohol). F: 271° (T., L.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol in der Kälte, etwas leichter in der Hitze (T., L.). — Ist in feuchtem Zustand luftempfindlich. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 103723; *C.* **1899** II, 688; *Frdl.* **5**, 485.

[Formel: CH_3, H_2N / NH / CH_3, NH_2]

2.7-Bis-acetamino-3.6-dimethyl-carbazol $C_{18}H_{19}O_2N_3 = HNC_{12}H_4(CH_3)_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Eisessig (TÄUBER, LOEWENHERZ, *B.* **24**, 1034). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°.

7. Diamine $C_nH_{2n-15}N_3$.

1. Diamine $C_{13}H_{11}N_3$.

1. ***3.6-Diamino-acridin*** $C_{13}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.2'.4'-Tetraamino-diphenylmethan mit konz. Salzsäure auf 170° (GRAM, Dissertation [Jena 1892], S. 32). Bei der Reduktion von 3.6-Diamino-acridon (S. 525) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (SCHÖPFF, *B.* **27**, 2320). Beim Behandeln von 2.2'-Azo-4.4'-diamino-diphenylmethan $H_2N \cdot C_6H_3 < \overset{CH_2}{N:N} > C_6H_3 \cdot NH_2$ (Syst. No. 3747) mit Zinkstaub und verd. Kalilauge und kurzen Kochen der angesäuerten Reaktionsflüssigkeit (DUVAL, *C. r.* **142**, 342; *Bl.* [4] **7** [1910], 534). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 281° (SCH.), 284° (D.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol (SCH.). Die Lösung in verd. Salzsäure ist gelb und fluoresciert grün, die Lösung in konz. Salzsäure ist orangerot (SCH.). — Die Salze sind rot, löslich in Wasser und sehr schwer löslich in Säuren (D.). — Hydrochlorid. Rote Nadeln (D.).

[Formel: H_2N / N / NH_2]

3.6-Bis-dimethylamino-acridin, Base des Acridinorange $C_{17}H_{19}N_3 = NC_{13}H_7[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-Amino-dimethylanilin mit Glycerin, Zinkchlorid und Oxalsäure auf ca. 150° oder mit Ameisensäure (D: 1,2) und Zinkchlorid auf 150—160° (LEONHARDT & Co., D. R. P. 67126; *Frdl.* **3**, 292). Beim Erhitzen von 2.2'-Diamino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 340) mit Salzsäure im Rohr auf ca. 140° und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorid oder Luft (BIEHRINGER, *J. pr.* [2] **54**, 243; L. & Co., D. R. P. 59179; *Frdl.* **3**, 290). Beim Erwärmen von 2.2'-Azo-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 < \overset{CH_2}{N:N} > C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 3747) mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge und kurzen Kochen der angesäuerten Reaktions-Lösung (DUVAL, *Bl.* [4] **7** [1910], 538). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180—181° (D.), 181—182° (B.). Leicht löslich in Wasser mit orangegelber Farbe, leicht in Alkohol, Aceton und heißem Benzol, schwer in Petroläther mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (B.). Löslich in verd. Säuren mit roter, in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und bläulichgrüner Fluorescenz (B.). — Wird in Form von Salzen als Farbstoff (Acridinorange 2 G) verwendet (vgl. *Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. 902). — $C_{17}H_{19}N_3 + HCl$. Nadeln (B.). — $2C_{17}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln (B.).

Hydroxymethylat, 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-acridiniumhydroxyd $C_{18}H_{23}ON_3 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_7[N(CH_3)_2]_2$. — Nitrat $C_{18}H_{22}N_3 \cdot NO_3$. *B.* Man behandelt 3.6-Bis-dimethylamino-acridin mit Dimethylsulfat in heißem Toluol und setzt das entstandene Sulfat in wäßr. Lösung mit Kaliumnitrat um (ULLMANN, MARIĆ, *B.* **34**, 4315). Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz. Die Lösung in verd. Schwefelsäure ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün. Färbt tannierte Baumwolle an.

2. ***x'.x'-Diamino-[benzo-1'.2':5.6-chinolin]*** [1] („Diamino-β-naphthochinolin") $C_{13}H_{11}N_3 = NC_{13}H_7(NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von x'.x'-Dinitro-[benzo-1'.2':5.6-chinolin] mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,18) auf dem Wasserbad (HEPNER, *M.* **27**. 1055). — Gelbe, mikroskopische Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 249°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Leicht löslich in verd. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure, sehr schwer in verd. Schwefelsäure und in verd. Alkalien. — Liefert bei der Oxydation mit verd. Permanganat-Lösung oder mit verd. Chromschwefelsäure Chinolindicarbonsäure-(5.6). — $C_{13}H_{11}N_3 + 2HCl$. Dunkelrote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Verkohlt oberhalb 300°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. — $C_{13}H_{11}N_3 + H_2SO_4 + H_2O$. Rotgelbe, mikroskopische Krystalle. Verkohlt beim Erhitzen. Sehr schwer löslich in Wasser und verd. Schwefelsäure, ziemlich leicht in warmer konz. Schwefelsäure. — $C_{13}H_{11}N_3 + 2HNO_3$. Rotgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 200°. — $C_{13}H_{11}N_3 + 2HCl + 2SnCl_2$. Ziegelrote Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). Leicht löslich in warmem Wasser. Leicht löslich in warmer verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in konz. Salzsäure. Wird durch siedendes Wasser zerlegt.

2. **3.6-Diamino-2.7-dimethyl-acridin, Base des Acridingelbs** $C_{15}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan mit Salzsäure unter Druck auf ca. 150° und nachfolgenden Oxydieren mit Eisenchlorid (LEONHARDT & Co., D. R. P. 52324; *Frdl.* **2**, 109; ULLMANN, MARIĆ, *B.* **34**, 4308; HAASE, *B.* **36**, 589; vgl. *Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. 901). — Gelbe Nadeln (aus Anilin) oder Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° (H.). Fast unlöslich in Wasser (U., M.), Benzol und Ligroin (U., M.; H.), schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, leicht in Eisessig mit gelber Farbe (U., M.), leicht in Nitrobenzol, Anilin (U., M.) und Pyridin (H.). Löslich in verd. Schwefelsäure mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., M.; H.). Absorptionsspektrum im Violett und Ultraviolett: VALENTA, *Photogr. Korrespondenz* **40**, 484; *C.* **1903** II, 929. — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure auf 180° 6-Amino-3-oxy-2.7-dimethyl-acridin (S. 506), beim Erhitzen mit ca. 40%iger Schwefelsäure unter Druck auf ca. 220° 3.6-Dioxy-2.7-dimethyl-acridin (Bd. XXI, S. 186) (CASSELLA & Co., D. R. P. 121686; *C.* **1901** II, 78; *Frdl.* **6**, 487). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die schwefelsaure Lösung bei 10° und Eintragen der Lösung in siedenden Alkohol erhält man 2.7-Dimethyl-acridin (H.). Überführung in Farbstoffe von tieferer Nuance durch Erhitzen mit Methanol und rauchender Salzsäure auf 180° bis 190°: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 79703; *Frdl.* **4**, 1044; durch Erhitzen mit Glycerin auf 150—180°: BASF, D. R. P. 151206; *C.* **1904** I, 1383; *Frdl.* **7**, 321; mit Formaldehyd bezw. Acetaldehyd und Salzsäure, gegebenenfalls nach vorangegangener Alkylierung: CASSELLA & Co., D. R. P. 135771; *C.* **1902** II, 1233; *Frdl.* **6**, 489; LEONHARDT & Co., D. R. P. 144092; *C.* **1903** II, 813; *Frdl.* **7**, 323; Höchster Farbw., D. R. P. 152662; *C.* **1904** II, 273; *Frdl.* **7**, 321; durch Erhitzen mit Chloressigsäure bezw. deren Estern und Wasser: Höchster Farbw., D. R. P. 133788, 136729; *C.* **1902** II, 616, 1396; *Frdl.* **6**, 475; **7**, 319; durch gleichzeitige Einw. von Formaldehyd und aromatischen Aminen: CASSELLA & Co., D. R. P. 131365, 132116; *C.* **1902** I, 1288; II, 172; *Frdl.* **6**, 488. — Zur Anwendung als Farbstoff in Form der Salze vgl. *Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. 901; ferner BAYER & Co., D. R. P. 140848; *C.* **1903** I, 1010; *Frdl.* **7**, 324. — Hydrochlorid (Acridingelb) $C_{15}H_{15}N_3 + HCl$. Rotes Krystallpulver. Leicht löslich in heißem Wasser mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, schwer in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (ULLMANN, MARIĆ, *B.* **34**, 4309). — $2C_{15}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser (U., M.).

Hydroxymethylat, 3.6-Diamino-2.7.10-trimethyl-acridiniumhydroxyd $C_{16}H_{19}ON_3 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_5(CH_3)_2(NH_2)_2$. *B.* Das Chlorid erhält man beim Behandeln von 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-acridin (s. o.) mit Dimethylsulfat in siedendem Nitrobenzol und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Natriumchlorid (ULLMANN, MARIĆ, *B.* **34**, 4313).

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Beim Kochen von 3.6-Bis-acetamino-2.7.10-trimethyl-acridiniummethylsulfat (s. u.) mit Salzsäure (U., M., *B.* **34**, 4312). — Chlorid $C_{16}H_{18}N_3 \cdot Cl$. Rote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz (U., M.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün (U., M.). Überführung in einen Farbstoff durch Alkylierung: LEONHARDT & Co., D. R. P. 131289; *C.* **1902** I, 1287; *Frdl.* **6**, 485. — Dichromat $(C_{16}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Orangerotes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (U., M.). — Nitrat $C_{16}H_{18}N_3 \cdot NO_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (U., M.).

3.6-Bis-benzylamino-2.7-dimethyl-acridin $C_{29}H_{27}N_3 = NC_{13}H_5(CH_3)_2(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6.6′-Diamino-4.4′-bis-benzylamino-3.3′-dimethyl-diphenylmethan mit 25%iger Schwefelsäure unter Druck auf ca. 160° (BAYER & Co., D. R. P. 141297; *C.* **1903** I, 1163; *Frdl.* **7**, 318). — Rote Krystalle. — Liefert bei Einw. von rauchender Schwefelsäure einen gelben Farbstoff.

3.6-Bis-acetamino-2.7-dimethyl-acridin $C_{19}H_{19}O_2N_3 = NC_{13}H_5(CH_3)_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-acridin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ULLMANN, MARIĆ, *B.* **34**, 4310). — Gelbliche Nadeln (aus Anilin). Sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und fluoresciert blaugrün. — Wird durch Kochen mit Säuren verseift.

Hydroxymethylat, 3.6-Bis-acetamino-2.7.10-trimethyl-acridiniumhydroxyd $C_{20}H_{23}O_3N_3 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_5(CH_3)_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Das Methylsulfat entsteht beim Behandeln von 3.6-Bis-acetamino-2.7-dimethyl-acridin mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 190°; beim Umsetzen des Methylsulfats mit Natriumchlorid in verd. Salzsäure erhält man das Chlorid (ULLMANN, MARIĆ, *B.* **34**, 4311). — Chlorid $C_{20}H_{22}O_2N_3 \cdot Cl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol. — Dichromat $(C_{20}H_{22}O_2N_3)_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser. — Nitrat $C_{20}H_{22}O_2N_3 \cdot NO_3$. Orangegelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Methylsulfat $C_{20}H_{22}O_2N_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. Rotgelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün.

8. Diamine $C_nH_{2n-17}N_3$.

2-Amino-3-[4-amino-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäurenitril mit Zinn und Salzsäure (FREUND, *B.* **34**, 3108). — $C_{15}H_{13}N_3 + 2HCl + H_2O$. Graue Nadeln (aus wenig Wasser). Zersetzt sich gegen 250°.

9. Diamine $C_nH_{2n-19}N_3$.

1. 2.6-Bis-[x-amino-phenyl]-pyridin $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des bei 210—220° schmelzenden 2.6-Bis-[x-nitro-phenyl]-pyridins (Bd. XX, S. 496) mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PAAL, DEMELER, *B.* **30**, 1501). — Nadeln (aus Wasser). F: 75—76°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Pyridin-dicarbonsäure-(2.6). — $C_{17}H_{15}N_3 + 3HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 300° (Zers.). Löslich in Wasser mit gelber Farbe, sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

2. 3.5-Bis-[4-amino-benzyl]-pyridin $C_{19}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.5-Bis-[4-nitro-benzyl]-pyridin (Bd. XX, S. 502) mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (RÜGHEIMER, *A.* **280**, 57). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155—157°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Pyridin-dicarbonsäure-(3.5). — $C_{19}H_{19}N_3 + 3HCl$. Nadeln und Säulen. Ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem verdünntem Alkohol.

10. Diamine $C_nH_{2n-21}N_3$.

1. 6.5'-Diamino-[benzo-1'.2':1.2-acridin][1] $C_{17}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-benzylchlorid mit 7-Acetamino-naphthol-(2), Zinnchlorür und Salzsäure (BAEZNER, GUEORGUIEFF, *B.* **39**, 2444). — Hellbraune Nädelchen (aus Nitrobenzol + Toluol). F: 180°. Sehr leicht löslich in Eisessig mit weinroter, schwer in Alkohol mit braunroter Farbe und grüner Fluorescenz. — Die Salze sind intensiv rot und färben tannierte Baumwolle braunrot.

2. 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan mit Salzsäure (D: 1,07) unter Druck auf 160° (OEHLER, D. R. P. 43714, 43720; *Frdl.* **1**, 167, 168; **2**, 104, 106; R. MEYER, GROSS, *B.* **32**, 2359). — Ist, auch in Form der Salze, äußerst leicht zu Benzoflavin (S. 493) oxydierbar. — Hydrochlorid. Rötliche Nadeln.

11. Diamine $C_nH_{2n-23}N_3$.

1. Diamine $C_{19}H_{15}N_3$.

1. *2.4-Diamino-9-phenyl-acridin* $C_{19}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-9-phenyl-acridin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (ULLMANN, BROIDO, *B.* **39**, 362). — Orangegelbe bis braune Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 159°. Leicht löslich in Alkohol und Äther mit orangegelber, in Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, löslich in Eisessig mit roter Farbe, schwer löslich in Ligroin. Löslich in konz. Salzsäure mit orangegelber, in verd. Salzsäure mit rötlicher Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün. — $C_{19}H_{15}N_3 + HNO_3$. Braune Krystalle (aus verd. Essigsäure). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz.

2.4-Bis-acetamino-9-phenyl-acridin $C_{23}H_{19}O_2N_3 = NC_{13}H_6(C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Diamino-9-phenyl-acridin mit Acetanhydrid (ULLMANN, BROIDO, *B.* **39**, 364). — Gelbbraune Nädelchen. F: 232—233°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Eisessig mit orangegelber Farbe. Löslich in konz. Salzsäure mit orangegelber Farbe. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.

2. *2.7-Diamino-9-phenyl-acridin* $C_{19}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 7-Nitro-2-amino-9-phenyl-acridin mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ULLMANN, ERNST, *B.* **39**, 306). — Citronengelbe Blättchen (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, löslich in Essigsäure mit orangeroter Farbe, schwer löslich in Ligroin. Löslich in salzsäurehaltigem Alkohol mit blauroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, fluoresciert grün und wird beim Verdünnen mit Wasser orange. — Pikrat $C_{19}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Purpurrote Nadeln (aus Anilin). Sehr schwer löslich in Alkohol.

3. *3.6-Diamino-9-phenyl-acridin* $C_{19}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel.

3.6-Bis-dimethylamino-9-phenyl-acridin $C_{23}H_{23}N_3 = NC_{13}H_6(C_6H_5)[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Kondensation von Benzaldehyd mit 2 Mol m-Amino-dimethylanilin bei Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Schwefelsäure (LEONHARDT & Co., D. R. P. 68908; *Frdl.* **3**, 293). Das Hydrochlorid findet unter dem Namen Acridinorange R als Farbstoff Verwendung (*Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. 908).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4. ***x.x-Diamino-9-phenyl-acridin*** $C_{19}H_{15}N_3 = NC_{13}H_6(C_6H_5)(NH_2)_2$. *B.* Bei der Reduktion von x.x-Dinitro-9-phenyl-acridin (Bd. XX, S. 519) mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (DUNSTAN, OAKLEY, *B.* **39**, 978). — Krystallwarzen (aus Alkohol + Toluol). — Zur Acetylierung vgl. D., OA., *B.* **39**, 979. — $2C_{19}H_{15}N_3 + H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag. — $C_{19}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Brauner, amorpher Niederschlag. — Pikrat $C_{19}H_{15}N_3 + 3C_6H_3O_7N_3$. Mikrokrystallinisch.

5. ***3-Amino-9-[4-amino-phenyl]-acridin, Chrysanilin*** $C_{19}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Fabrikation des Fuchsins (Bd. XIII, S. 763) (A. W. HOFMANN, *C. r.* **55**, 817; *J.* **1862**, 346; vgl. GRAEBE, *B.* **12**, 2241; O. FISCHER, KÖRNER, *A.* **226**, 178). Chrysanilin erhält man beim Erhitzen von salzsaurem 2.4'.4''-Triamino-triphenylmethan mit Arsensäure auf 150°, zum Schluß auf 180° (O. FISCHER, KÖRNER, *B.* **17**, 208; *A.* **226**, 189). — Reinigung über das Nitrat: F., K., *A.* **226**, 178; vgl. TRILLAT, DE RACZKOWSKI, *C. r.* **114**, 1024; *B.* **25** Ref., 503; DUNSTAN, HEWITT, *Soc.* **89**, 483. — Goldgelbe Blättchen mit 1 C_6H_6 (aus Benzol), goldgelbe Nadeln oder Spieße mit 2 H_2O (aus 50%igem Alkohol). F: 265° (unkorr.) (D., HE., *Soc.* **89**, 483), 267—270° (F., K.). Die benzolhaltige Verbindung schmilzt beim Eintragen in ein auf 150—160° erhitztes Bad (F., K.). Ist in kleinen Mengen unzersetzt destillierbar (F., K.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (F., K.), sehr schwer in Wasser (Ho.). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im ultravioletten Gebiet: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 285. — Wird von Kaliumpermanganat zu Oxalsäure oxydiert (ANSCHÜTZ, *B.* **17**, 436). Bei der Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure erhält man neben anderen Produkten geringe Mengen Acridin (A.). Chrysanilin gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 160—180° Chrysophenol (S. 509) (F., K.; D., HE., *Soc.* **89**, 1473). Liefert beim Diazotieren und Zersetzen der Diazoverbindung mit Alkohol 9-Phenylacridin (F., K.). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 100° entsteht das Bishydrojodid des Trimethylchrysanilins (S. 492) (Ho., *B.* **2**, 379; vgl. T., DE R.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhält man N.N'-Diacetyl-chrysanilin und N.N.N'.N'-Tetraacetylchrysanilin (A.; D., HE., *Soc.* **89**, 484). Beim Umsetzen mit dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in Essigsäure bildet sich die Verbindung $C_{39}H_{23}O_4N_3$ (S. 492) (SACHS, BERTHOLD, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **6**, 142; *C.* **1907** I, 1750). — Über die Verwendung als Farbstoff in Form des Nitrats („Phosphin") vgl. *Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. 910. — $C_{19}H_{15}N_3 + HCl$. *B.* Bei langem Erhitzen des nachfolgenden Salzes auf 160—180° (Ho., *C. r.* **55**, 819; *J.* **1862**, 346). Gelbes Krystallpulver. Löslich in Wasser. — $C_{19}H_{15}N_3 + 2HCl$. Schuppen. Krystallisiert auch mit 1 H_2O (Ho.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $C_{19}H_{15}N_3 + HI + 2I$. *B.* Bei Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf eine Lösung von salzsaurem Chrysanilin (PELET, GILLIÈRON, *C.* **1907** I, 1259). Dunkler Niederschlag. Fast unlöslich in Benzol, schwer löslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in Aceton, Alkohol und Chloroform. Ziemlich leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien. — $C_{19}H_{15}N_3 + H_2CrO_4$ (D., HE., *Soc.* **89**, 484). — $C_{19}H_{15}N_3 + HNO_3$. Rubinrote Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (Ho.). — $C_{19}H_{15}N_3 + 2HNO_3$. Dem Kaliumferricyanid ähnliche Krystalle. Wird durch Wasser hydrolysiert (Ho.). — Pikrat $C_{19}H_{15}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Rubinrote Nadeln mit 1 H_2O (Ho., *B.* **2**, 379 Anm.).

Hydroxymethylat, 10-Methyl-3-amino-9-[4-amino-phenyl]-acridiniumhydroxyd $C_{20}H_{19}ON_3$ bezw. **10-Methyl-3-imino-9-[4-amino-phenyl]-3.10-dihydro-acridin** $C_{20}H_{17}N_3$ bezw. **10-Methyl-3-amino-9-[4-imino-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-9.10-dihydro-acridin** $C_{20}H_{17}N_3$. Die Konstitution der Salze entspricht der Formel I, die der Anhydrobase der Formel II oder III.

I. II. III.

Anhydrobase $C_{20}H_{17}N_3$, Formel II oder III. *B.* Beim Fällen einer Lösung des Chlorids (s. u.) mit Ammoniak (DUNSTAN, HEWITT, *Soc.* **89**, 485). Krystalle (aus absol. Alkohol).

Chlorid $C_{20}H_{18}N_3 \cdot Cl$. *B.* Man erhitzt N.N'-Diacetyl-chrysanilin mit Methyljodid und Methanol oder mit Dimethylsulfat unter Druck auf 120°, gießt die alkoh. Lösung des Reaktionsprodukts in Ammoniak und kocht den entstandenen roten Niederschlag mit Salzsäure

(D., H.). Grünschimmernde dunkle Nadeln. — Chloroplatinat $2C_{20}H_{18}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Brauner, amorpher Niederschlag (D., H.).

3-Dimethylamino-9-[4-methylamino-phenyl]-acridin oder **3-Methylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin, Trimethylchrysanilin** $C_{22}H_{21}N_3 = NC_{19}H_{11}(NH \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Bis-hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Chrysanilin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100°; man zerlegt es mit Silberoxyd (A. W. Hofmann, *B.* **2**, 379; vgl. Trillat, de Raczkowski, *C. r.* **114**, 1026). — Braungelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (Ho.). — $C_{22}H_{21}N_3 + HI$. *B.* Aus dem Bis-hydrojodid durch Einw. von wäßr. Ammoniak (Ho.). Gelbe Nadeln. — $C_{22}H_{21}N_3 + 2HI$. Rote Nadeln (aus Wasser). Die wäßr. Lösung färbt Wolle und Seide tief orangerot (Ho.). — $2C_{22}H_{21}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (Ho.).

3-Diäthylamino-9-[4-äthylamino-phenyl]-acridin oder **3-Äthylamino-9-[4-diäthylamino-phenyl]-acridin, Triäthylchrysanilin** $C_{25}H_{27}N_3 = NC_{19}H_{11}(NH \cdot C_2H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (A. W. Hofmann, *B.* **2**, 380; vgl. Trillat, de Raczkowski, *C. r.* **114**, 1026). — $C_{25}H_{27}N_3 + 2HI + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (Ho.). — $C_{25}H_{27}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (Ho.).

Verbindung $C_{30}H_{23}O_4N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Umsetzen von Chrysanilin mit dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in ca. 50%iger Essigsäure (Sachs, Berthold, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **6**, 142; *C.* **1907** I, 1750). — Dunkelzinnoberrotes Pulver (aus Nitrobenzol). Wird bei ca. 260° braunschwarz, ohne zu schmelzen. Löslich in Aceton + Methanol, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

I. $NC_{19}H_{11}$(N:C₁₀H₅(OH):O)₂ II. $NC_{19}H_{11}$(NH·C₁₀H₅(:O):O)₂

3-Acetamino-9-[4-acetamino-phenyl]-acridin, N.N'-Diacetyl-chrysanilin $C_{23}H_{19}O_2N_3 = NC_{19}H_{11}(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Chrysanilin durch Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 140—160° (Anschütz, *B.* **17**, 433). Neben Tetraacetylchrysanilin beim Kochen von Chrysanilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Dunstan, Hewitt, *Soc.* **89**, 484). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200° (Zers.) (D., H.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz (A.). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° ein (nicht näher beschriebenes) Jodmethylat (dunkle Nadeln; sehr leicht löslich in Alkohol) (D., H.). — $C_{23}H_{19}O_2N_3 + HCl$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in verd. Salzsäure (A.). Färbt Wolle und Seide hellgelb (A.). — $2C_{23}H_{19}O_2N_3 + H_2CrO_4$. Schwer löslich (D., H.). — $C_{23}H_{19}O_2N_3 + HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (A.).

3-Diacetylamino-9-[4-diacetylamino-phenyl]-acridin, N.N.N'.N'-Tetraacetylchrysanilin $C_{27}H_{23}O_4N_3 = NC_{19}H_{11}[N(CO \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Neben Diacetylchrysanilin beim Kochen von Chrysanilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Dunstan, Hewitt, *Soc.* **89**, 484). — Gelbbraune Nadeln (aus Essigsäureanhydrid).

2. 6-Amino-2-methyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin

$C_{20}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit p-Toluidin, Eisenchlorür und m-Nitranilin auf höchstens 220° und Kochen der Schmelze mit verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 65985; *Frdl.* **3**, 295); an Stelle von m-Nitranilin können auch m-Nitro-phenol (H. F., D. R. P. 78377; *Frdl.* **4**, 1036), m-Nitro-anisol, m-Nitro-phenetol (H. F., D. R. P. 79263; *Frdl.* **4**, 1037) und andere m-Substitutionsprodukte des Nitrobenzols dienen (H. F., D. R. P. 81048; *Frdl.* **4**, 1040). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther). F: 230° (H. F., D. R. P. 65985). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Zur Verwendung als Farbstoff in Form des Nitrats vgl. *Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. 912. — $C_{20}H_{17}N_3 + HNO_3$. Granatrote, metallisch glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser mit goldgelber Farbe (H. F., D. R. P. 65985).

$C_6H_4 \cdot NH_2$; H_2N; CH_3; N

6-Methylamino-2-methyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin $C_{21}H_{19}N_3 = NC_{13}H_6(CH_3)(NH \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus salzsaurem p-Toluidin, p-Toluidin und N-Methyl-3-nitro-anilin bei Gegenwart von Eisenchlorür (H. F., D. R. P. 79877; *Frdl.* **4**, 1038). — F: 228°.

6-Dimethylamino-2-methyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin $C_{22}H_{21}N_3 = NC_{13}H_6(CH_3)[N(CH_3)_2] \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen aus salzsaurem p-Toluidin, p-Toluidin und N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin bei Gegenwart von Eisenchlorür (H. F., D. R. P. 79877; *Frdl.* **4**, 1038). — F: 230°.

6 - Äthylamino - 2 - methyl - 9 - [4 - amino - phenyl] - acridin $C_{22}H_{21}N_3 = NC_{13}H_6(CH_3)(NH\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen aus salzsaurem p-Toluidin, p-Toluidin und N-Äthyl-3-nitro-anilin bei Gegenwart von Eisenchlorür (H. F., D. R. P. 79877; *Frdl.* **4**, 1038). — F: 62°.

6 - Diäthylamino - 2 - methyl - 9 - [4 - amino - phenyl] - acridin $C_{24}H_{25}N_3 = NC_{13}H_6(CH_3)[N(C_2H_5)_2]\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen aus salzsaurem p-Toluidin, p-Toluidin und N.N-Diäthyl-3-nitro-anilin bei Gegenwart von Eisenchlorür (H. F., D. R. P. 79877; *Frdl.* **4**, 1038). — F: 82°.

3. Diamine $C_{21}H_{19}N_3$.

1. ***2.6 - Bis - [4 - amino - styryl] - pyridin, Bis-[4-amino-benzal]-α.α'-lutidin*** $C_{21}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Bis-[4-nitro-styryl]-pyridin mit Zinn und Salzsäure (WERNER, *B.* **36**, 1688). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. — $C_{21}H_{19}N_3 + HCl + HgCl_2$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwärzt sich bei 220°, schmilzt bei 243°. — $2C_{21}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Nädelchen (aus stark verdünntem Alkohol). Bräunt sich bei 250°, ist aber bei 275° noch nicht geschmolzen.

$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_5H_3N\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

2. ***8-Amino-2.5-dimethyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin*** $C_{21}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Acridin mit H_2N (8), $C_6H_4\cdot NH_2$ (9), CH_3 (2), CH_3 (5))

8-Dimethylamino-2.5-dimethyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin(?) $C_{23}H_{23}N_3 = NC_{13}H_5(CH_3)_2(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N(CH_3)_2(?)$. *B.* Man fügt zu einer Schmelze aus p-Toluidin, salzsaurem p-Toluidin und Eisenchlorür bei einer 220° nicht übersteigenden Temperatur 2-Nitro-4-dimethylamino-toluol und kocht das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 79877; *Frdl.* **4**, 1038). — F: 238°.

3. ***3.6 - Diamino - 2.7 - dimethyl - 9 - phenyl - acridin, Benzoflavin*** $C_{21}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-9-phenyl-9.10-dihydroacridin (S. 490) mit Eisenchlorid (OEHLER, D. R. P. 43714, 43720; *Frdl.* **1**, 167, 168; **2**, 105, 106; R. MEYER, GROSS, *B.* **32**, 2360). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol, Äther oder Aceton) oder Säulen (aus Chloroform). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen (M., G.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Ligroin und Benzol, löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Essigester mit gelbgrüner Fluorescenz (M., G.; vgl. OE.). Die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von verd. Säuren (M., G.; OE.). — Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure im Rohr auf 180° 3.6-Dioxy-2.7-dimethyl-9-phenyl-acridin (Bd. XXI, S. 194) (DUNSTAN, CLEAVERLEY, *Soc.* **91**, 1621). Gibt beim Behandeln mit nitrosen Gasen in konz. Schwefelsäure und Kochen der entstandenen Diazo-Lösung mit Alkohol 2.7-Dimethyl-9-phenyl-acridin (M., G.). Überführung in einen orangegelben Farbstoff durch Erhitzen mit Methanol und konz. Salzsäure oder Schwefelsäure unter Druck: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 79703; *Frdl.* **4**, 1045; durch Erhitzen mit Glycerin auf 150—180°: BASF, D. R. P. 151206; *C.* **1904** I, 1383; *Frdl.* **7**, 322. — Überführung in leicht lösliche fettsaure Salze: BAYER & Co., D. R. P. 142453; *C.* **1903** II, 84; *Frdl.* **7**, 325. Zur Verwendung als Farbstoff vgl. *Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. **909**. — Benzoflavin löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und starker grüner Fluorescenz (OE., D. R. P. 43714). — $C_{21}H_{19}N_3 + 2HCl$. Wasserhaltige(?), rotbraune Tafeln oder Nadeln (aus konz. Salzsäure bezw. Alkohol). Die alkoh. Lösung fluoresciert grün (M., G., *B.* **32**, 2356). — $C_{21}H_{19}N_3 + HBr$. Braunrote Nadeln (aus Eisessig) oder Pyramiden (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit grüner Fluorescenz (M., G.). — $C_{21}H_{19}N_3 + HI$. Braungelbe Tafeln (aus Alkohol) oder Nadeln. Löslich in Alkohol mit grüner Fluorescenz (M., G.). — Sulfat. Rote Säulen (M., G.).

(Formel: Acridin mit C_6H_5 (9), CH_3 (2, 7), H_2N (3), NH_2 (6))

Hydroxymethylat, 3.6-Diamino-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{22}H_{23}ON_3$, Formel I, bezw. **3-Imino-6-amino-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin** $C_{22}H_{21}N_3$, Formel II. Die Konstitution der Salze entspricht der Formel I, die der Anhydrobase der Formel II.

I. (Acridin mit C_6H_5, CH_3, CH_3, H_2N, NH_2; am N: HO, CH_3)

II. (Dihydroacridin mit C_6H_5, CH_3, CH_3, H_2N, :NH; am N: CH_3)

B. Das Sulfat (s. u.) erhält man beim Kochen von 3-Imino-6-acetamino-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin (s. u.) mit 33%iger Schwefelsäure; beim Behandeln des Sulfats mit Ammoniak entsteht die Anhydrobase (s. u.) (HEWITT, FOX, *Soc.* **87**, 1061). — Chlorid $C_{22}H_{22}N_3 \cdot Cl$. Grünschimmernde Krystalle. — Sulfat $(C_{22}H_{22}N_3)_2SO_4$. Dunkelrote Krystalle.

Anhydrobase $C_{22}H_{21}N_3$, s. Formel II auf S. 493. *B.* s. o. — Grünschimmernde Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 232—233° (korr.) (H., F.). Die Lösungen fluorescieren grün.

3.6-Bis-methylamino-2.7-dimethyl-9-phenyl-acridin, N.N'-Dimethyl-benzoflavin $C_{23}H_{23}N_3 = NC_{13}H_4(CH_3)_2(C_6H_5)(NH \cdot CH_3)_2$. *B.* Man kondensiert Benzaldehyd mit 2 Mol 4-Amino-2-methylamino-toluol, erhitzt das Reaktionsprodukt mit 10%iger Salzsäure auf 140° oder mit 60%iger Schwefelsäure zum Kochen und oxydiert die entstandene Leukoverbindung mit Eisenchlorid (LEONHARDT & Co., D. R. P. 71362; *Frdl.* **3**, 294). — Löslich in Wasser und Alkohol mit grüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün.

3.6-Bis-dimethylamino-2.7-dimethyl-9-phenyl-acridin, N.N.N'.N'-Tetramethylbenzoflavin $C_{25}H_{27}N_3 = NC_{13}H_4(CH_3)_2(C_6H_5)[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Kondensation von Benzaldehyd mit 2 Mol 4-Amino-2-dimethylamino-toluol bei Gegenwart von alkoh. Schwefelsäure, Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Salzsäure oder Schwefelsäure auf 130° und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid (LEONHARDT & Co., D. R. P. 68908; *Frdl.* **3**, 293). — Fluoresciert in Lösung schwach. Färbt die Faser orangerot.

3 - Amino - 6 - acetamino - 2.7.10 - trimethyl - 9 - phenyl - acridiniumhydroxyd, N-Acetyl-benzoflavin-hydroxymethylat $C_{24}H_{25}O_2N_3$, Formel I.

I. [Strukturformel: C_6H_5; CH_3; CH_3; $CH_3 \cdot CO \cdot NH$; N; NH_2; HO; CH_3]

II. [Strukturformel: C_6H_5; CH_3; CH_3; $CH_3 \cdot CO \cdot NH$; N; :NH; CH_3]

Anhydrobase, 3-Imino-6-acetamino-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin $C_{24}H_{23}ON_3$, Formel II. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von N.N'-Diacetyl-benzoflavin-jodmethylat mit Ammoniak (HEWITT, FOX, *Soc.* **87**, 1061). — Krystalle (aus Alkohol). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3.6-Diamino-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-acridiniumsulfat (s. o.).

3.6-Bis-acetamino-2.7-dimethyl-9-phenyl-acridin, N.N'-Diacetyl-benzoflavin $C_{25}H_{23}O_2N_3 = NC_{13}H_4(CH_3)_2(C_6H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben der Tetraacetylverbindung (s. u.) beim Kochen von Benzoflavin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HEWITT, FOX, *Soc.* **87**, 1059). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Löslich in Pyridin und Essigester, sehr schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

Hydroxymethylat, 3.6 - Bis - acetamino - 2.7.10 - trimethyl - 9 - phenyl - acridiniumhydroxyd $C_{26}H_{27}O_3N_3 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_4(CH_3)_2(C_6H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{26}H_{26}O_2N_3 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diacetyl-benzoflavin mit Methyljodid und Methanol auf 130° (HEWITT, FOX, *Soc.* **87**, 1060). Krystalle (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe und schwacher Fluorescenz. Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak 3-Imino-6-acetamino-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin (s. o.).

3.6-Bis-diacetylamino-2.7-dimethyl-9-phenyl-acridin, N.N.N'.N'-Tetraacetylbenzoflavin $C_{29}H_{27}O_4N_3 = NC_{13}H_4(CH_3)_2(C_6H_5)[N(CO \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Neben der Diacetylverbindung (s. o.) beim Kochen von Benzoflavin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HEWITT, FOX, *Soc.* **87**, 1060). — Gelbe Tafeln. F: 273° (korr.).

4. ***3 - Amino - 2.7 - dimethyl - 9 - [4 - amino - phenyl]- acridin*** $C_{21}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man fügt 4-Nitro-2-amino-toluol oder 2-Nitro-4-amino-toluol bei einer 220° nicht übersteigenden Temperatur zu einer Schmelze aus p-Toluidin, salzsaurem p-Toluidin und Eisenchlorür und kocht das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 79585; *Frdl.* **4**, 1037). — F: 212°. Die äther. Lösung fluoresciert grün. — Eigenschaften als Farbstoff: H. F.

[Strukturformel: $C_6H_4 \cdot NH_2$; CH_3; CH_3; N; NH_2]

3 - Methylamino - 2.7 - dimethyl - 9 - [4 - amino - phenyl] - acridin $C_{22}H_{21}N_3 = NC_{13}H_5(CH_3)_2(NH \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus p-Toluidin,

dessen Hydrochlorid und 4-Nitro-2-methylamino-toluol (Höchster Farbw., D. R. P. 79877; *Frdl.* **4**, 1038). — F: 83°.

3-Dimethylamino-2.7-dimethyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin $C_{23}H_{23}N_3 = NC_{13}H_5(CH_3)_2(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen aus p-Toluidin, dessen Hydrochlorid und 4-Nitro-2-dimethylamino-toluol (H. F., D. R. P. 79877; *Frdl.* **4**, 1038). — F: 70°.

4. **3.6-Diamino-2.7-dimethyl-9-p-tolyl-acridin, p-Methyl-benzoflavin** $C_{22}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4.6.4′.6′-Tetraamino-3.3′.4″-trimethyl-triphenylmethan mit 16%iger Salzsäure unter Druck auf 160° und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorid (OEHLER, D. R. P. 45294; *Frdl.* **2**, 106). — Gelbrotes Pulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit gelbgrüner Fluorescenz. Die wäßr. Lösung wird durch Zinkstaub und Salzsäure entfärbt.

[Formel: $C_6H_4\cdot CH_3$; CH_3, H_2N, N, CH_3, NH_2]

12. Diamine $C_nH_{2n-25}N_3$.

Diamine $C_{22}H_{19}N_3$.

1. ***6-[4.4′-Diamino-benzhydryl]-chinolin, Bis-[4-amino-phenyl]-[chinolyl-(6)]-methan*** $C_{22}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $(H_2N\cdot C_6H_4)_2CH$, N]

6-[4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-chinolin, Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[chinolyl-(6)]-methan $C_{26}H_{27}N_3 = NC_9H_6\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-triphenylmethan mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure auf 140—150° (NOELTING, *B.* **24**, 3141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Wird an der Luft grünlich. — $C_{26}H_{27}N_3 + 3HCl$. Sehr leicht löslich.

2. ***8-[4.4′-Diamino-benzhydryl]-chinolin, Bis-[4-amino-phenyl]-[chinolyl-(8)]-methan*** $C_{22}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: N, $(H_2N\cdot C_6H_4)_2CH$]

8-[4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-chinolin, Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[chinolyl-(8)]-methan $C_{26}H_{27}N_3 = NC_9H_6\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chinolin-aldehyd-(8) mit Dimethylanilin und Zinkchlorid auf dem Wasserbad (HOWITZ, SCHWENK, *B.* **38**, 1283). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd einen intensiv grünen Farbstoff.

13. Diamine $C_nH_{2n-27}N_3$.

6-Amino-7-methyl-9-[4-amino-phenyl]-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{24}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $CH(C_6H_4\cdot NH_2)$, NH, CH_3, NH_2]

6-Amino-7-methyl-9-[4-acetamino-phenyl]-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{26}H_{23}ON_3 = C_{10}H_6 < \frac{CH(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)}{NH} > C_6H_2(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.6.4′.6′-Tetraamino-4″-acetamino-3.3′-dimethyl-triphenylmethan (oder von 4-Acetamino-benzaldehyd und asymm. m-Toluylendiamin) mit β-Naphthol auf 180—200°, neben 6-Amino-7-methyl-9-[4-acetamino-phenyl]-1.2-benzo-acridin (S. 496) (ULLMANN, GRETHER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 90; *C.* **1903** I, 883). — Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Anilin und Nitrobenzol. Die Lösungen fluorescieren blau. — Wird durch Eisenchlorid zum entsprechenden Acridin (S. 496) oxydiert.

14. Diamine $C_nH_{2n-29}N_3$.

6-Amino-7-methyl-9-[4-amino-phenyl]-1.2-benzo-acridin $C_{24}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.6.4'.6'.4''-Pentaamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan mit β-Naphthol auf 200° (ULLMANN, GRETHER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 92; *C.* **1903** I, 884). Bei kurzem Erwärmen der nachfolgenden Verbindung mit Salzsäure oder Schwefelsäure (U., G.). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol + Äther). F: 318°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heißem Anilin und Nitrobenzol. Löslich in Eisessig mit orangegelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — $C_{24}H_{19}N_3 + 2HCl$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol mit orangeroter Farbe. — $C_{24}H_{19}N_3 + HNO_3$. Rote Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser mit orangeroter Farbe, etwas leichter in Alkohol und verd. Essigsäure in der Wärme.

6-Amino-7-methyl-9-[4-acetamino-phenyl]-1.2-benzo-acridin $C_{26}H_{21}ON_3 = NC_{17}H_8(CH_3)(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 6-Amino-7-methyl-9-[4-acetamino-phenyl]-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin (S. 495) beim Erhitzen von 4-Acetamino-benzaldehyd mit asymm. m-Toluylendiamin und β-Naphthol auf 200° oder von 4.6.4'.6'-Tetraamino-4''-acetamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan mit β-Naphthol auf 180° (ULLMANN, GRETHER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 90; *C.* **1903** I, 883). — Gelbe Nadeln. F: 313°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — $C_{26}H_{21}ON_3 + HCl$. Rote Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Essigsäure mit rotgelber Farbe. — $C_{26}H_{21}ON_3 + HNO_3$. Rote Nadeln. Die alkoh. Lösung ist orangerot und fluoresciert grün.

6-Acetamino-7-methyl-9-[4-acetamino-phenyl]-1.2-benzo-acridin $C_{28}H_{23}O_2N_3 = NC_{17}H_8(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (U., G., *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 91; *C.* **1903** I, 884). — Fast farblose Blättchen. F: 354°. Leicht löslich in Eisessig, Anilin und Nitrobenzol, schwer in siedendem Alkohol, Äther und Benzol. Die Lösung in Eisessig ist orangegelb.

C. Triamine.

1. Triamine $C_nH_{2n-8}N_4$.

5.7.8-Triamino-chinolin $C_9H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5.7-Dinitro-8-amino-chinolin mit Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, DEWITZ, *J. pr.* [2] **53**, 547). — Rotbraune bis schwarze Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Ist bei 350° noch nicht geschmolzen. — $C_9H_{10}N_4 + 3HCl$. Fast schwarze Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

2. Triamine $C_nH_{2n-20}N_4$.

3.6-Diamino-2.7-dimethyl-9-[4-amino-phenyl]-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.6.4'.6'.4''-Pentaamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan mit 16%iger Salzsäure unter Druck auf 160° (OEHLER, D. R. P. 45294; *Frdl.* **2**, 107). — Gelbliche Flocken. — Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin (S. 497). — Hydrochlorid. Orangefarbenes Krystallpulver.

3. Triamine $C_nH_{2n-22}N_4$.

1. **3.6-Diamino-9-[4-amino-phenyl]-acridin** $C_{19}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel.

3-Amino-6-dimethylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin $C_{23}H_{24}N_4 = NC_{13}H_6(NH_2)[N(CH_3)_2]\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim

Erhitzen von 4.4′-Bis-dimethylamino-benzophenon mit einem Gemisch von freiem und salzsaurem m-Phenylendiamin auf 195—210° (BASF, D. R. P. 82989; *Frdl.* **4**, 174; vgl. GRANDMOUGIN, LANG, *B.* **42**, 3634). — Braunes Pulver. Löslich in Wasser mit braungelber Farbe und grüner Fluorescenz. Findet als Farbstoff Verwendung unter dem Namen Rheonin A (*Schultz, Tab.* No. 607). — Gibt ein leicht lösliches Hydrochlorid.

3.6-Bis-dimethylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin $C_{25}H_{28}N_4 = NC_{13}H_6[N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-[3-Dimethylamino-phenyl]-auramin (Bd. XIV, S. 96) mit Zinkchlorid auf 200—210° (GRANDMOUGIN, LANG, *B.* **42**, 3634). — Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 285°. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther. Löslich in Essigsäure und in Mineralsäuren mit tiefroter Farbe. Absorptionsspektrum in saurer Lösung: G., L. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün. — $C_{25}H_{28}N_4 + 2HCl + ZnCl_2 + 3H_2O$. Grünschimmernde, braune Nadeln.

2. **3.6-Diamino-2.7-dimethyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin, p-Amino-benzoflavin** $C_{21}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation der entsprechenden Dihydroverbindung (S. 496) mit Eisenchlorid in verd. Salzsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid (OEHLER, D. R. P. 45294; *Frdl.* **2**, 108).

$C_6H_4 \cdot NH_2$; CH_3; CH_3; H_2N; N; NH

3.6-Bis-dimethylamino-2.7-dimethyl-9-[4-amino-phenyl]-acridin $C_{25}H_{28}N_4 = NC_{13}H_4(CH_3)_2[N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) 6.6′.4″-Triamino-4.4′-bis-dimethylamino-3.3′-dimethyl-triphenylmethan mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf 120—130° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorid (LEONHARDT & Co., D. R. P. 70065; *Frdl.* **3**, 293). — Gelbe Flocken. Löslich in Äther mit grünlicher Fluorescenz. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Löslich in Wasser und Alkohol mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, fluoresciert grün und wird auf Zusatz von Wasser rot.

D. Tetraamine.

Tetraamino-carbazole $C_{12}H_{13}N_5$. Vgl. darüber ESCALES, *B.* **37**, 3597.

E. Oxy-amine.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen C_5H_5ON.

1. *Aminoderivate des 2-Oxy-pyridins* C_5H_5ON (Bd. XXI, S. 43).

3.5.6-Trichlor-4-amino-2-oxy-pyridin $C_5H_3ON_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten aus Glutazin (S. 511) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (STOKES, v. PECHMANN, *B.* **19**, 2711, 2712). In geringer Menge beim Erhitzen von β-Oxy-β-amino-glutarsäure-äthylester-amid (Bd. III, S. 793) mit Phosphorpentachlorid (St., v. P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 282°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, sehr leicht in heißem Wasser. Löslich in konz. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150° 2.3.5.6-Tetrachlor-4-amino-pyridin. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol auf 190° erhält man 3.5-Dichlor-4-amino-2-oxy-6-äthoxy-pyridin. — $NaC_5H_2ON_2Cl_3$. Krystallwasserhaltige Nadeln; wasserfreie Krystalle (aus Alkohol). Mäßig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol.

NH_2; Cl; Cl; Cl; N; OH

3.5.6-Trichlor-4-amino-2-äthoxy-pyridin $C_7H_7ON_2Cl_3 = NC_5Cl_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des wasserfreien Natriumsalzes des 3.5.6-Trichlor-4-amino-2-oxy-pyridins

mit Äthyljodid und Alkohol auf 120° (STOKES, v. PECHMANN, *B.* **19**, 2715). Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-amino-pyridin beim Kochen mit überschüssigem Natriumäthylat in Alkohol (ST., v. P.; SELL, DOOTSON, *Soc.* **77**, 4). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83°; sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser (ST., v. P.). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (D: 1,15) im Rohr auf etwas über 100° 3.5.6-Trichlor-4-amino-2-oxy-pyridin und Äthylchlorid (ST., v. P.).

5-Amino-2-oxy-pyridin bezw. 5-Amino-pyridon-(2) $C_5H_6ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 6-Chlor-3-amino-pyridin beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol auf 120—125° (MILLS, WIDDOWS, *Soc.* **93**, 1382). Aus N.N'-Bis-[6-oxy-pyridyl-(3)]-harnstoff beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 125° (M., W.). Bei der Reduktion von 5-Benzolazo-2-oxy-pyridin mit $Na_2S_2O_4$ in siedendem Alkohol (M., W.). — Geht in alkal. Lösung in ein tiefrotes Produkt über. — Hydrochlorid. Krystalline Masse.

I. $H_2N \cdot$ [Pyridinring] $\cdot OH$ II. $H_2N \cdot$ [Ring] $N(H)$ $:O$

5-Benzamino-2-benzoyloxy-pyridin $C_{19}H_{14}O_3N_2 = NC_5H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 5-Amino-2-oxy-pyridins beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Soda-Lösung oder Pyridin (MILLS, WIDDOWS, *Soc.* **93**, 1383). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Benzol und Alkohol, leicht löslich in Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge eine Verbindung vom Schmelzpunkt 252—253° (Krystalle; schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und Wasser; wahrscheinlich 5-Benzamino-2-oxy-pyridin).

[6-Oxy-pyridyl-(3)]-carbamidsäure-äthylester, [6-Oxy-pyridyl-(3)]-urethan $C_8H_{10}O_3N_2 = NC_5H_3(OH) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-nicotinsäure-azid beim Kochen mit absol. Alkohol (MILLS, WIDDOWS, *Soc.* **93**, 1382). — Krystalle (aus Aceton). F: 219° bis 222°.

N.N'-Bis-[6-oxy-pyridyl-(3)]-harnstoff $C_{11}H_{10}O_3N_4 = [NC_5H_3(OH) \cdot NH]_2CO$. *B.* Aus 6-Oxy-nicotinsäure-azid beim Kochen mit Wasser (MILLS, WIDDOWS, *Soc.* **93**, 1382). — Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 270° dunkel und zersetzt sich bei ca. 302°. Leicht löslich in heißem Wasser sowie in Methanol und Alkohol, schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln.

2. *Aminoderivat eines Oxy-pyridins* C_5H_5ON *mit unbekannter Stellung der OH-Gruppe.*

x-Amino-x-oxy-pyridin $C_5H_6ON_2 = NC_5H_3(OH) \cdot NH_2$. *B.* Aus Oxykomazin (S. 252) beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (KRIPPENDORFF, *J. pr.* [2] **32**, 162). — Pyramiden mit $1H_2O$ (aus Wasser); scheint aus Alkohol + Äther wasserfrei zu krystallisieren. F: ca. 214°. Sublimiert teilweise in Nadeln; nicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. — Mit Ferrichlorid in Gegenwart von wenig Säure tritt eine rotviolette Färbung auf, die auf Zusatz von mehr Säure wieder verschwindet. — $C_5H_6ON_2 + HCl$. Krystalle. F: 150°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in konz. Salzsäure. — $2C_5H_6ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangerote Prismen. F: 213°; zersetzt sich bei 217°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

2. Aminoderivat des 4- oder des 6-Oxy-2-methyl-pyridins C_6H_7ON.

6(oder 4)-Amino-4(oder 6)-oxy-2-methyl-pyridin $C_6H_8ON_2$, Formel III oder IV. Über eine Verbindung, der vielleicht Formel III oder Formel IV zuzuschreiben ist, vgl. Bd. III, S. 655.

III. OH; $H_2N \cdot$ [Ring] $\cdot CH_3$ IV. NH_2; $HO \cdot$ [Ring] $\cdot CH_3$

3. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen C_7H_9ON.

1. *Aminoderivate des 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridins* C_7H_9ON (Bd. XXI, S. 51).

5-Amino-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin bezw. 5-Amino-2.4-dimethyl-pyridon-(6) $C_7H_{10}ON_2$, Formel V bezw. VI. *B.* Aus 5-Nitro-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (COLLIE, TICKLE, *Soc.* **73**, 232). Aus 5-Amino-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (C., T.). —

V. CH_3; $H_2N \cdot$, $HO \cdot$ [Ring] $\cdot CH_3$ VI. CH_3; $H_2N \cdot$, $O:$ [Ring] $N(H)$ $\cdot CH_3$

Nadeln (aus Wasser). F: 205° (korr.). Löslich in heißem Wasser. — Bräunt sich beim Erwärmen auf 100°; zersetzt sich beim Erhitzen in wäßriger, schneller in alkal. Lösung. Reduziert Silbernitrat-Lösung in der Kälte. — $C_7H_{10}ON_2+HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 235° bis 240°. — $2C_7H_{10}ON_2+2HCl+PtCl_4$. Geht beim Umlösen aus verd. Salzsäure in ein Salz $3C_7H_{10}ON_2+4HCl+2PtCl_4$ über.

N-Monoacetylderivat $C_9H_{12}O_2N_2 = NC_5H(CH_3)_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (Collie, Tickle, *Soc.* **73**, 233). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 255° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther, Aceton und Essigester.

2. ***Aminoderivat des 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridins*** C_7H_9ON (Bd. XXI, S. 53).

3-Amino-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin bezw. **3-Amino-2.6-dimethyl-pyridon-(4)** $C_7H_{10}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (Hall, Collie, *Soc.* **73**, 238). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). — Reduziert Silbernitrat-Lösung. Wird bei längerem Kochen mit Soda-Lösung zersetzt unter Bildung von Essigsäure und einer Verbindung $C_5H_{10}ON_2$. Beim Erwärmen des Chloroplatinats mit verd. Salzsäure entsteht das Chloroplatinat einer Verbindung $C_3H_8N_2$ (α.β-Diamino-propylen?) $C_3H_8N_2+2HCl+PtCl_4$. — $C_7H_{10}ON_2+HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 186° (korr.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. — $C_7H_{10}ON_2+2HCl+2H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: ca. 275—280° (unter Abspaltung von Chlorwasserstoff). — $C_7H_{10}ON_2+2HCl+PtCl_4+3H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

I. OH; NH2; CH3; N; CH3 — II. O; NH2; CH3; N; H; CH3

b) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$.

1. Aminoderivat einer Monooxy-Verbindung C_7H_7ON.

Verbindung $C_7H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, und das entsprechende Diacetyl-Derivat s. Bd. VII, S. 265.

H2N· ; CH·OH ; NH

2. Aminoderivat des 5-Äthyl-2-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-piperidins $C_{15}H_{23}ON$.

5-Äthyl-2-[β-oxy-β-(2-amino-phenyl)-äthyl]-piperidin, α-Oxy-α-[2-amino-phenyl]-β-[5-äthyl-piperidyl-(2)]-äthan $C_{15}H_{24}ON_2$ =
$C_2H_5\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2$
$H_2C\cdot NH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Oxy-α-[2-nitro-phenyl]-β-[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthan durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (Castner, *B.* **34**, 1899). — Gelbes Öl. — $C_{15}H_{24}ON_2+HCl+AuCl_3$. Dunkelgelb. Leicht löslich in Alkohol und in verd. Salzsäure. — $2C_{15}H_{24}ON_2+2HCl+HgCl_2$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich beim Schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — $2C_{15}H_{24}ON_2+2HCl+PtCl_4$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 126° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

c) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

5-Oxy-3-[β-dimethylamino-äthyl]-indol $C_{12}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt nach Wieland, Konz, Mittasch (*A.* **513** [1934], 1; vgl. a. Wie., Hesse, Mi., *B.* **64** [1931], 2099) dem von Phisalix, Bertrand (*C. r.* **135**, 46) im Hautsekret der gemeinen Kröte (Bufo vulgaris L.) neben anderen Produkten pharmakologisch nachgewiesenen Bufotenin zu.

HO· ; C·CH2·CH2·N(CH3)2 ; CH ; NH

d) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen C_9H_7ON.

1. *Aminoderivate des 2-Oxy-chinolins* C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 77).

4-Anilino-2-oxy-chinolin, 4-Anilino-carbostyril $C_{15}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2 Mol Anthranilsäure mit 1 Mol Benzoylessigsäure-äthylester auf ca. 170° (NIEMENTOWSKI, *B.* **38**, 2045; **40**, 4286). — Tafeln (aus Aceton). F: 318°. Krystallisiert aus Methanol oder Eisessig mit je 1 Mol Krystall-Lösungsmittel; auch aus Acetanhydrid erhält man mitunter Krystalle mit 1 Mol Krystall-Eisessig (N., *B.* **40**, 4286). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Acetanhydrid und Anilin, schwer in Methanol und Aceton, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser; unlöslich in Alkalien und Ammoniak, löslich in konz. Säuren (N., *B.* **40**, 4287). — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Vakuum 4-Anilinochinolin (N., *B.* **40**, 4289). Beim Schmelzen mit Ätzalkalien sowie beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180—200° erhält man Anilin und 2.4-Dioxy-chinolin (N., *B.* **40**, 4287). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid entsteht 2-Chlor-4-anilino-chinolin (N., *B.* **40**, 4290). — $C_{15}H_{12}ON_2+HCl$. Nadeln. F: 160—165° (Zers.) (N., *B.* **40**, 4287).

4-Anilino-2-äthoxy-chinolin, 4-Anilino-carbostyril-äthyläther $C_{17}H_{16}ON_2 = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-2-äthoxy-chinolin mit Anilin (EPHRAIM, *B.* **26**, 2230). — Nadeln (aus Alkohol). Ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

5-Amino-2-oxy-chinolin bezw. **5-Amino-chinolon-(2)** $C_9H_8ON_2$, Formel I bezw. II, **5-Amino-carbostyril.** *B.* Aus 5-Nitro-carbostyril beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, SETZER, *J. pr.* [2] **53**, 396). — Nadeln. F: 250°. Löslich in siedendem Wasser.

6-Amino-2-oxy-chinolin bezw. **6-Amino-chinolon-(2)** $C_9H_8ON_2$, Formel III bezw. IV, **6-Amino-carbostyril.** *B.* Aus 6-Nitro-carbostyril beim Kochen mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLAENDER, LAZARUS, *A.* **229**, 246). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Ist bei 320° noch nicht geschmolzen. — Hydrochlorid. Nadeln. Spaltet bei Einw. von Wasser den gesamten Chlorwasserstoff ab.

6-Amino-2-methoxy-chinolin, 6-Amino-carbostyril-methyläther $C_{10}H_{10}ON_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Nitro-carbostyril-methyläther beim Erwärmen mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (FEER, KOENIGS, *B.* **18**, 2397). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 103°. Löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Wird durch Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung zu 6-Methoxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 120° 6-Amino-carbostyril.

7-Amino-2-oxy-chinolin bezw. **7-Amino-chinolon-(2)** $C_9H_8ON_2$, Formel V bezw. VI, **7-Amino-carbostyril.** *B.* Aus 2.4-Dinitrozimtsäure beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Zinn in rauchender Salzsäure (FRIEDLAENDER, FRITSCH, *M.* **23**, 538). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol), die allmählich rötlich werden. Schmilzt oberhalb 250°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser.

2. *Aminoderivate des 5-Oxy-chinolins* C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 84).

Chinolinchinon-(5.6)-[5-oxy-chinolyl-(6)-imid]-(6) (?) $C_{18}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — $C_{18}H_{11}O_2N_3+NH_3$ (Thalleiochinolin). *B.* Aus salzsaurem 5.5-Dichlor-6-oxo-5.6-dihydrochinolin (Bd. XXI, S. 303) bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak zur wäßrig-alkoholischen Lösung (FÜHNER, *Ar.* **244**, 617). Zur Bildung aus salzsaurem 5.6-Dioxo-5.6-dihydro-chinolin vgl. F., *Ar.* **244**, 621. Dunkelblaues, amorphes, hygroskopisches Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform,

Essigester, Petroläther und Wasser. Löst sich in Mineralsäuren mit carminroter bis rotbrauner Farbe. Wird in ammoniakalischer Suspension durch Schwefelwasserstoff zu einem braunen, an der Luft sich grün färbenden Produkt reduziert. Reagiert mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge, desgl. in Eisessig-Lösung mit Anilin.

8-Amino-5-oxy-chinolin $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Nitro-chinolin durch Elektrolyse der Lösung in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **27**, 1940; BAYER & Co., D. R. P. 80978; *Frdl.* **4**, 57). — Krystalle, die an der Luft bald grünlich werden. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Beim Stehenlassen der alkal. Lösung erhält man ein blaugrünes Produkt. — $C_9H_8ON_2 + H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Schwefelsäure).

HO, N, H_2N

8-Acetamino-5-acetoxy-chinolin $C_{13}H_{12}O_3N_2 = NC_9H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Amino-5-oxy-chinolin beim Behandeln mit Acetanhydrid (GATTERMANN, *B.* **27**, 1940; BAYER & Co., D. R. P. 80978; *Frdl.* **4**, 57). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153—154°.

8-Benzamino-5-benzoyloxy-chinolin $C_{23}H_{16}O_3N_2 = NC_9H_5(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 8-Amino-5-oxy-chinolin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (GATTERMANN, *B.* **27**, 1940; BAYER & Co., D. R. P. 80978; *Frdl.* **4**, 57). — Prismen (aus Eisessig). F: 180°.

3. *Aminoderivate des 6-Oxy-chinolins* C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 85).

4-Amino-6-methoxy-chinolin $C_{10}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Chininsäureamid mit Kaliumhypobromit-Lösung (HIRSCH, *M.* **17**, 333). — Nadeln (aus Benzol). F: 120°. — $C_{10}H_{10}ON_2 + HCl$ (bei 100°). Schuppen. F: 249° (teilweise Zersetzung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Plättchen. F: 230° (Zers.).

NH_2, $CH_3\cdot O\cdot$, N

5-Amino-6-oxy-chinolin $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitroso-6-oxy-chinolin (Bd. XXI, S. 519) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (MATHEUS, *B.* **21**, 1886) oder von 5-Nitro-6-oxy-chinolin mit wäßr. Ammoniumsulfid-Lösung (ALTSCHUL, *B.* **21**, 2255). Aus [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[6-oxy chinolin] (Syst. No. 3448) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (MATHEUS, *B.* **21**, 1645; ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **290**, 364). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Geht bei 100° unter Verlust des Krystallwassers in eine grüne Substanz über, die bei 185° schmilzt; leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform; löslich in verd. Säuren mit roter, in Alkalien mit grünlicher Farbe (M., *B.* **21**, 1646; A.). — Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in schwefelsaurer Lösung 5.6-Dioxo-5.6-dihydro-chinolin (M., *B.* **21**, 1887). Beim Behandeln mit Chlor in Eisessig erhält man 7.8-Dichlor-chinolinchinon-(5.6) (Z., W.). — Hydrochlorid. Rote Prismen (M., *B.* **21**, 1646), rotgelbe Krystalle (Z., W.). Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe (M.). — $C_9H_8ON_2 + H_2SO_4$. Rötlichgelbe Prismen (aus Wasser) (M., *B.* **21**, 1646).

H_2N, HO·, N

5-Amino-6-äthoxy-chinolin $C_{11}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-6-äthoxy-chinolin durch Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Eisenfeile und Salzsäure oder Essigsäure (VIS, *J. pr.* [2] **48**, 29; DAHL & Co., D. R. P. 69035; *Frdl.* **3**, 961; GRIMAUX, *Bl.* [3] **15**, 25). — Gelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 76° (V.); die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 110° (GR.), 115—116° (V.; D. & Co.). — Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (V.; D. & Co.).

5-Acetamino-6-äthoxy-chinolin $C_{13}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-6-äthoxy-chinolin beim Behandeln mit Eisessig oder mit Acetanhydrid und Eisessig (VIS, *J. pr.* [2] **48**, 30; DAHL & Co., D. R. P. 69035; *Frdl.* **3**, 962). — Blättchen. F: 163° bis 163,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

5-Benzamino-6-äthoxy-chinolin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Amino-6-äthoxy-chinolin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (VIS, *J. pr.* [2] **48**, 30; DAHL & Co., D. R. P. 69035; *Frdl.* **3**, 962). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

5-Chlor-8-anilino-6-oxy-chinolin $C_{15}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.5-Dichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolin beim Behandeln mit Anilin in Alkohol bei 50° (FÜHNER, *Ar.* **244**, 615). — Gelbe oder braune Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. — Das Hydrochlorid und das Sulfat bilden zinnoberrote Krystalle, die durch heißes Wasser zersetzt werden.

Cl, HO·, N, $C_6H_5\cdot HN$

5.7-Dichlor-8-anilino-6-oxy-chinolin $C_{15}H_{10}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.5.7-Trichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolin beim Behandeln mit überschüssigem Anilin in Alkohol (ZINCKE, *A.* **264**, 206, 219). Aus 5.5.7-Trichlor-8-anilino-6-oxo-5.6-dihydro-chinolin (Bd. XXI, S. 507) bei Einw. von Zinnchlorür in essigsaurer Lösung (Z., *A.* **264**, 224). — Krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die allmählich in orangefarbene bis dunkelgranatrote Würfel übergehen; beim Auskrystallisieren der Würfel aus Alkohol erhält man zunächst wieder die farblosen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. — $C_{15}H_{10}ON_2Cl_2 + HCl$. Bräunliche Prismen.

Cl, HO, Cl, N, $C_6H_5 \cdot HN$

5.7-Dichlor-8-anilino-6-acetoxy-chinolin $C_{17}H_{12}O_2N_2Cl_2 = NC_9H_3Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5.7-Dichlor-8-anilino-6-oxy-chinolin beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **264**, 220). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4. *Aminoderivate des 8-Oxy-chinolins* C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 91).

2-Amino-8-methoxy-chinolin $C_{10}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-8-methoxy-chinolin beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180—200° (O. FISCHER, *B.* **35**, 3681). — Nadeln (aus Wasser). F: 156°. — $C_{10}H_{10}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol).

N, NH_2, $CH_3 \cdot O$

2-Methylamino-8-methoxy-chinolin $C_{11}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-8-methoxy-chinolin beim Erhitzen mit Methylamin in Alkohol auf 180—190° (O. FISCHER, *B.* **35**, 3681). — Prismen (aus Ligroin). F: 151°. — Liefert beim Behandeln mit Nitrit in kalter verdünnter Salzsäure ein bei 180° schmelzendes Nitrosamin.

5-Amino-8-oxy-chinolin $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-chinolin durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung (GATTERMANN, *B.* **27**, 1939; BAYER & Co., D. R. P. 80978; *Frdl.* **4**, 57). Aus dem Hydrochlorid des 5-Nitroso-8-oxy-chinolins (Bd. XXI, S. 518) beim Behandeln mit Zinnchlorür in Salzsäure (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **10**, 796; v. KOSTANECKI, *B.* **24**, 153). Entsteht beim Erwärmen von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[8-oxy-chinolin] mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (O. FISCHER, RENOUF, *B.* **17**, 1643). — Nadeln (aus Benzol). F: 143° (v. K.; G.; B. & Co.). — Liefert bei Einw. von Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung Chinolinchinon-(5.8) (F., R.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol (F., R.). — $C_9H_8ON_2 + 2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F., R.; L., FL.). — $C_9H_8ON_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (v. K.; G.). — Zinnchlorid-Doppelsalz. Gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure (F., R.).

H_2N, N, HO

5-Amino-8-methoxy-chinolin $C_{10}H_{10}ON_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-8-methoxy-chinolin durch Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Eisenfeile und Salzsäure (VIS, *J. pr.* [2] **48**, 26; DAHL & Co., D. R. P. 65110; *Frdl.* **3**, 961). — Scheidet sich aus Wasser mit 1 H_2O ab; F: 76° (V.). Bildet wasserfrei gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156° (V.).

5-Amino-8-äthoxy-chinolin $C_{11}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-8-äthoxy-chinolin durch Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure (VIS, *J. pr.* [2] **45**, 541; D. R. P. 60308; *Frdl.* **3**, 958). — Gelbe Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 70°. Schmilzt wasserfrei bei 114°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und in Äther, sehr schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Monohydrochlorid. Blättchen. F: 235°. Löslich in Wasser mit roter Farbe. — Bishydrochlorid. Gelbliches Krystallpulver. Geht beim Erhitzen sowie beim Behandeln mit Wasser in das Monohydrochlorid über. — Zinnchlorid-Doppelsalz. Gelbe Nadeln. Schwer löslich. — $2C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3,5H_2O$. Gelbes Pulver. Zersetzt sich von 255° an.

5-Benzalamino-8-oxy-chinolin $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_9H_5(OH)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Amino-8-oxy-chinolin-sulfat bei Einw. von Benzaldehyd in Wasser (GATTERMANN, *B.* **27**, 1939). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

5-Acetamino-8-methoxy-chinolin $C_{12}H_{12}O_2N_2 = NC_9H_5(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-8-methoxy-chinolin bei Einw. von Eisessig oder aus dem Hydrochlorid des 5-Amino-8-methoxy-chinolins beim Behandeln mit Eisessig und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (VIS, *J. pr.* [2] **48**, 26; DAHL & Co., D. R. P. 65110; *Frdl.* **3**, 961). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Krystalle (aus Alkohol). F: 179°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Über die physiologische Wirksamkeit vgl. DAHL & Co.; FREYSS, PAIRA, *C.* **1903 I**, 36.

5-Acetamino-8-äthoxy-chinolin $C_{13}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid oder dem Zinnchlorid-Doppelsalz des 5-Amino-8-äthoxy-chinolins beim Behandeln mit Eisessig, Acetanhydrid und Natriumacetat oder aus freiem 5-Amino-8-äthoxy-chinolin beim Kochen mit Eisessig und Acetanhydrid (VIS, *J. pr.* [2] **45**, 542; D. R. P. 60308; *Frdl.* **3**, 958). — Nadeln (aus Wasser). F: 155°. In 1 l Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur ca. 7 g. — Physiologische Wirkung: V., *J. pr.* [2] **45**, 544. Wirkt antineuralgisch und antipyretisch (V.; D. & Co.). — $2C_{13}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2{,}5H_2O$. Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich bei 225°.

5-Acetamino-8-acetoxy-chinolin $C_{13}H_{12}O_3N_2 = NC_9H_5(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207° (GATTERMANN, *B.* **27**, 1939; BAYER & Co., D. R. P. 80978; *Frdl.* **4**, 57).

5-Benzamino-8-methoxy-chinolin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_5(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Amino-8-methoxy-chinolin beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Soda-Lösung (VIS, *J. pr.* [2] **48**, 27). — Nadeln (aus Alkohol). F: 268—269°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

5-Benzamino-8-äthoxy-chinolin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = NC_9H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Amino-8-äthoxy-chinolin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung in der Kälte oder beim Kochen mit Benzoylchlorid (VIS, *J. pr.* [2] **48**, 25; DAHL & Co., D. R. P. 65111; *Frdl.* **3**, 959). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206° (D. & Co.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (V.; D. & Co.). — Besitzt antipyretische und antineuralgische Eigenschaften (V.; D. & Co.).

5-Benzamino-8-benzoyloxy-chinolin $C_{23}H_{16}O_3N_2 = NC_9H_5(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Amino-8-oxy-chinolin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (GATTERMANN, *B.* **27**, 1939; BAYER & Co., D. R. P. 80978; *Frdl.* **4**, 57). — Blättchen (aus Alkohol). F: 204° (B. & Co.), 205° (G.).

x.x-Dichlor-5-amino-8-oxy-chinolin $C_9H_6ON_2Cl_2 = NC_9H_3Cl_2(OH) \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitroso-8-oxy-chinolin (Bd. XXI, S. 518) beim Behandeln mit Zinn in salzsaurer Lösung (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **10**, 796). — Nadeln. Zersetzt sich bei 160°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform.

5.7-Diamino-8-oxy-chinolin $C_9H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dinitro-8-oxy-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (CLAUS, DEWITZ, *J. pr.* [2] **53**, 538). — Hellrotes Krystallpulver (aus Chloroform + Petroläther). — $C_9H_9ON_3 + 2HCl$. Rote Krystalle. — $C_9H_9ON_3 + 3HCl$. Braune Nadeln. Spaltet bei 80° 1 Mol Salzsäure ab. — $C_9H_9ON_3 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$(?). Dunkelrotes bis braunviolettes Pulver.

H₂N, H₂N, N, HO

5.7-Bis-acetamino-8-oxy-chinolin $C_{13}H_{13}O_3N_3 = NC_9H_4(OH)(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5.7-Diamino-8-oxy-chinolin beim Kochen mit Acetanhydrid oder aus dem Hydrochlorid des 5.7-Diamino-8-oxy-chinolins beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat (CLAUS, DEWITZ, *J. pr.* [2] **53**, 543). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (Zers.).

5.7-Bis-benzamino-8-oxy-chinolin $C_{23}H_{17}O_3N_3 = NC_9H_4(OH)(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 5.7-Diamino-8-oxy-chinolins in Wasser beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (CLAUS, DEWITZ, *J. pr.* [2] **53**, 543). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 263—264°. Sublimierbar.

2. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_9ON$.

1. *Aminoderivat des 4-Oxy-2-methyl-chinolins* $C_{10}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 104).

3-Amino-4-oxy-2-methyl-chinolin, 3-Amino-4-oxy-chinaldin bezw. 3-Amino-2-methyl-chinolon-(4), 3-Amino-chinaldon $C_{10}H_{10}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-chinaldin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (CONRAD, LIMPACH, *B.* **20**, 950; STARK, *B.* **40**, 3432). Aus [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-chinaldin] beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure (C., L., *B.* **21**, 1970). — Prismen. Zersetzt sich zwischen 253° und 257° (ST., *B.* **40**, 3433; vgl. C., L., *B.* **21**, 1971). Fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser; die verdünnte wäßrige Lösung fluoresciert bläulich (C., L., *B.* **20**, 951). Die Lösungen in verd. Säuren und in verd. Alkalien zeigen Fluorescenz (ST., *B.* **40**, 3434). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser N-Acetyl-anthranilsäure (C., L., *B.* **20**, 951). Beim Erhitzen mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig auf 195° erhält man Chinaldin (ST., *B.* **40**, 3433). — $C_{10}H_{10}ON_2 + HCl + H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich etwas beim Erhitzen auf 100° (C., L., *B.* **20**, 950).

I. OH, NH₂, N, CH₃ II. O, NH₂, N, H, CH₃

2. ***Aminoderivat des 2-Oxy-4-methyl-chinolins*** $C_{10}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 107).

7-Amino-2-oxy-4-methyl-chinolin, 7-Amino-2-oxy-lepidin bezw. **7-Amino-4-methyl-chinolon-(2), 7-Amino-lepidon** $C_{10}H_{10}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von m-Phenylendiamin mit Acetessigester auf 130° (BESTHORN, BYVANCK, *B.* **31**, 798). Aus 7-Amino-2-oxy-chinolin-essigsäure-(4) beim Erhitzen auf 300° (BE., GARBEN, *B.* **33**, 3451). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 270° (BE., BY.; BE., G.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in den üblichen organischen Lösungsmitteln; die Lösungen fluorescieren bläulich (BE., BY.). — Liefert beim Kochen mit Phosphoroxychlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit warmer Salzsäure 2-Chlor-7-amino-4-methyl-chinolin (BE., BY.). Beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung erhält man 2.7-Dioxy-lepidin (BE., BY.).

I. CH_3; H_2N; N; OH II. CH_3; H_2N; N; H; :O

3. ***Aminoderivat des 8-Oxy-5-methyl-chinolins*** $C_{10}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 110).

7-Amino-8-oxy-5-methyl-chinolin $C_{10}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Nitroso-8-oxy-5-methyl-chinolin (Bd. XXI, S. 519) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder besser mit Ammoniumsulfid (GANELIN, v. KOSTANECKI, *B.* **24**, 3979). Durch Reduktion von 7-Benzolazo-8-oxy-5-methyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (G., v. K.). — Krystalle (aus Benzol). F: 139°. — $C_{10}H_{10}ON_2 + HCl$. Rote Prismen (aus Wasser).

4. ***Aminoderivat des 8-Oxy-6-methyl-chinolins*** $C_{10}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 111).

5-Amino-8-oxy-6-methyl-chinolin $C_{10}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-6-methyl-chinolin durch elektrolytische Reduktion in konzentrierter schwefelsaurer Lösung (GATTERMANN, *B.* **27**, 1941; BAYER & Co., D. R. P. 80978; *Frdl.* **4**, 57). — Bräunlichgelbe Nadeln und gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 123°. — Sulfat. Schwefelgelbe Krystalle (G.).

5. ***Aminoderivate des 8-Oxy-5(oder 7)-methyl-chinolins*** $C_{10}H_9ON$.

8-Oxy-5(oder 7)-benzaminomethyl-chinolin $C_{17}H_{14}O_2N_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin beim Behandeln mit N-Methyl-benzamid in konz. Schwefelsäure (EINHORN, *A.* **343**, 251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Essigester, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser. — Hydrochlorid. Citronengelbe Prismen (aus Wasser). F: 151° (Zers.).

III. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2$; N; HO IV. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot$; N; HO

8-Oxy-5(oder 7)-piperidinomethyl-chinolin $C_{15}H_{18}ON_2$ = $NC_9H_5(OH)\cdot CH_2\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin beim Kochen mit Formaldehyd und Piperidin in Alkohol (BAEYER & Co., D. R. P. 92309; *Frdl.* **4**, 104). — Krystalle (aus Ligroin). F: 117°.

6. ***Aminoderivat des 6-Oxy-8-methyl-chinolins*** $C_{10}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 113).

5-Amino-6-oxy-8-methyl-chinolin $C_{10}H_{10}ON_2 = NC_9H_4(CH_3)(OH)\cdot NH_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 5-Nitro-8-methyl-chinolin in konzentrierter schwefelsaurer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 80978; *Frdl.* **4**, 57). — Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich bei 230°. Die alkal. Lösung wird schnell dunkelgrün. — Sulfat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Löst sich in Wasser mit tiefroter Farbe.

3. **Aminoderivat des 2-Oxy-4.6-dimethyl-chinolins** $C_{11}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 117).

7-Amino-2-oxy-4.6-dimethyl-chinolin bezw. **7-Amino-4.6-dimethyl-chinolon-(2)** $C_{11}H_{12}ON_2$, Formel V bezw. VI. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Toluylendiamin mit Acetessigsäureäthylester auf 130° (BESTHORN,

V. CH_3; $CH_3\cdot$; $H_2N\cdot$; N; OH VI. CH_3; $CH_3\cdot$; $H_2N\cdot$; N; H; :O

Byvanck, *B.* 31, 798). — Gelbe Krystallmasse. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Wasser; die Lösungen fluorescieren blau. — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

4. Aminoderivat des 2-Oxy-4-methyl-3-äthyl-chinolins $C_{12}H_{13}ON$ (Bd. XXI, S. 120).

7-Amino-2-oxy-4-methyl-3-äthyl-chinolin bezw. 7-Amino-4-methyl-3-äthyl-chinolon-(2) $C_{12}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus m-Phenylendiamin beim Erhitzen mit α-Äthyl-acetessigester im Rohr auf 165—170° (Byvanck, *B.* 31, 2145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 284°; beginnt schon bei 277° sich zu zersetzen. Sehr schwer löslich in Benzol und Äther, leichter in Methanol und Alkohol mit blauer Fluorescenz. — Gibt mit Ferrichlorid eine braune Färbung. — Salze: B.

I. [Formel: CH_3, C_2H_5, H_2N, N, OH] II. [Formel: CH_3, C_2H_5, H_2N, N, H, :O]

e) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON$.

1. Aminoderivate des 2-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridins $C_{13}H_{13}ON$ (Bd. XXI, S. 124).

2-[β-Oxy-β-(2-amino-phenyl)-äthyl]-pyridin, α-Oxy-α-[2-amino-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthan, [2-Amino-phenyl]-α-picolyl-carbinol, [o-Amino-phenyl]-α-picolyl-alkin $C_{13}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2-Nitro-phenyl]-α-picolyl-carbinol durch Reduktion mit Eisen oder Zink in salzsaurer Lösung (Roth, *B.* 33, 3477). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97—98°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Pikrat $C_{13}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$.

[Formel: N, $\cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$]

2-[β-Oxy-β-(4-amino-phenyl)-äthyl]-pyridin, α-Oxy-α-[4-amino-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthan, [4-Amino-phenyl]-α-picolyl-carbinol, [p-Amino-phenyl]-α-picolyl-alkin $C_{13}H_{14}ON_2 = NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus [4-Nitro-phenyl]-α-picolyl-carbinol durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure (Knick, *B.* 35, 1164). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Aceton und Wasser. — Wird an der Luft dunkelrot. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $C_{13}H_{14}ON_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 190°. Wird an der Luft langsam rot. — $C_{13}H_{14}ON_2 + HCl + HgCl_2$. Braungelbe Blättchen (aus Wasser). Sintert von 171° an und verkohlt dann. — Chloroplatinat. Rotgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 195°. — Pikrat $C_{13}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelb. F: 198°; zersetzt sich bei 202°.

2. Aminoderivat des 4-Methyl-2-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridins $C_{14}H_{15}ON$ (Bd. XXI, S. 126).

4-Methyl-2-[β-oxy-β-(4-amino-phenyl)-äthyl]-pyridin, α-Oxy-α-[4-amino-phenyl]-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan $C_{14}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Oxy-α-[4-nitro-phenyl]-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (Knick, *B.* 35, 2792). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{16}ON_2 + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 236°. — $2C_{14}H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 222° (Zers.).

[Formel: CH_3, N, $\cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$]

3. Aminoderivat des 5-Äthyl-2-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridins $C_{15}H_{17}ON$ (Bd. XXI, S. 127).

5-Äthyl-2-[β-oxy-β-(2-amino-phenyl)-äthyl]-pyridin, α-Oxy-α-[2-amino-phenyl]-β-[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthan $C_{15}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Oxy-α-[2-nitro-phenyl]-β-[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthan durch Reduktion mit Zinn oder Eisen in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (Castner, *B.* 34, 1898). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

[Formel: C_2H_5, N, $\cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$]

— $C_{15}H_{18}ON_2 + HCl$. Krystalliner Niederschlag (aus Alkohol + Äther). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Äther. Wird bei längerem Aufbewahren an der Luft braun. — $C_{15}H_{18}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Rote Krystalle. F: 117°. Leicht löslich in Alkohol und in verd. Salzsäure. — $2C_{15}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 134°.

f) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$.

1. Aminoderivat des 4-[2-Oxy-styryl]-pyridins $C_{13}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 129).

4-[5-Amino-2-oxy-styryl]-pyridin, 5'-Amino-2'-oxy-γ-stilbazol $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3'-Nitro-γ-stilbazol durch elektrolytische Reduktion in konz. Schwefelsäure (Friedlaender, *B.* **38**, 2839). — Krystalle (aus Aceton). F: 123°.

$CH{:}CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH_2$ (am Pyridinring, N)

2. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{15}H_{15}ON$.

1. *Aminoderivat des 6-Oxy-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins* $C_{15}H_{15}ON$.

6-Methoxy-2-[3-amino-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methoxy-2-[3-amino-phenyl]-chinolin beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure (v. Miller, Kinkelin, *B.* **20**, 1921). — Krystalle. F: 87°. — Gibt mit Ferrichlorid in saurer Lösung eine erst rotbraune, dann dunkelgrüne Färbung. — $C_{16}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in verd. Salzsäure.

$CH_3\cdot O\cdot$ ... CH_2, CH_2, NH, $CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

2. *Aminoderivat des 9-Oxy-2.7-dimethyl-9.10-dihydro-acridins* $C_{15}H_{15}ON$.

3-Amino-9-oxy-2.7.10-trimethyl-9.10-dihydro-acridin $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 3-Amino-2.7.10-trimethyl-acridiniumhydroxyd, S. 465.

$CH_3\cdot$ ... CH(OH) ... $\cdot CH_3$, $N(CH_3)$, $\cdot NH_2$

g) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

1. Aminoderivat des 2-Oxy-4-methyl-7.8-benzo-chinolins $C_{14}H_{11}ON$.

6'-Amino-2-oxy-4-methyl-[benzo-1'.2':7.8-chinolin] [1]) („5-Amino-Py-α-oxy-γ-methyl-1-naphthochinolin") bezw. **6'-Amino-4-methyl-[benzo-1'.2':7.8-chinolon-(2)]** [1]) $C_{14}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus N.N'-Bis-[acetoacetyl]-naphthylendiamin-(1.5) (Bd. XIII, S. 204) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160° (Finger, Spitz, *J. pr.* [2] **79**, 447). — Gelbliche Krystalle (aus Amylalkohol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

I. CH_3, $H_2N\cdot$, N, $\cdot OH$ — II. CH_3, $H_2N\cdot$, N H, :O

2. Aminoderivat des 3-Oxy-2.7-dimethyl-acridins $C_{15}H_{13}ON$.

6-Amino-3-oxy-2.7-dimethyl-acridin $C_{15}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan oder aus 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-acridin beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure oder mit verd. Salzsäure im Autoklaven auf 180—200° (Cassella & Co., D. R. P. 121686; *C.* **1901** II, 78; *Frdl.* **6**, 487). — Gelbbraune Nadeln. Leicht löslich in Alkohol mit gelbbrauner Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz, in heißen verdünnten Mineralsäuren mit gelbbrauner Farbe und schwach grüner Fluorescenz, in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Färbt tanningebeizte Baumwolle und Leder grünlichgelb.

$CH_3\cdot$, $\cdot CH_3$, $H_2N\cdot$, N, $\cdot OH$

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

h) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{15}H_{11}ON$.

1. *Aminoderivate des 6-Oxy-2-phenyl-chinolins* $C_{15}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 137).

6-Methoxy-2-[3-amino-phenyl]-chinolin $C_{16}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methoxy-2-[3-nitro-phenyl]-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und warmer alkoholischer Salzsäure (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **20**, 1920). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in starkem Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure 6-Methoxy-2-[3-amino-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsulfat-Lösung erhält man 6-Methoxy-2-[3-oxy-phenyl]-chinolin. — $C_{16}H_{14}ON_2 + 2HCl + H_2O$. Gelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). Verliert bei 120° das Krystallwasser, bei höherer Temperatur auch Salzsäure. — $C_{16}H_{14}ON_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in verd. Schwefelsäure. — $C_{16}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Prismen.

$CH_3 \cdot O$ · [Chinolinring] · $C_6H_4 \cdot NH_2$ (N)

6-Oxy-2-[4-amino-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6-[x-Amino-phenyl]-chinolin beim Einleiten von Sauerstoff in ein auf 220° erhitztes Gemisch von salzsaurem 6-Oxy-chinolin, Anilin-hydrochlorid, Anilin und Platinasbest und Steigern der Temperatur auf 230—235° (WEIDEL, v. GEORGIEVICS, *M.* **9**, 139, 146). — Gelbe Nadeln. Wird beim Erhitzen erst rötlichgelb, dann braun und schmilzt schließlich nach starker Zersetzung bei ca. 294° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Äther, Benzol und Xylol, etwas leichter in Amylalkohol. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrit in konzentrierter überschüssiger Salzsäure unter Kühlung und folgenden Aufkochen des Reaktionsgemisches 6-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-chinolin. — $C_{15}H_{12}ON_2 + HCl + 0,5H_2O$. Dunkelrote Krystallkörner (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Besitzt großes Färbevermögen für Seide und Wolle. — $2C_{15}H_{12}ON_2 + H_2SO_4 + 1,5H_2O$. Rote Nadeln (aus Wasser). F: 265° (unkorr.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

HO · [Chinolinring] · $C_6H_4 \cdot NH_2$ (N)

6-Acetoxy-2-[4-acetamino-phenyl]-chinolin $C_{19}H_{16}O_3N_2 = NC_9H_5(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-2-[4-amino-phenyl]-chinolin beim Erhitzen mit Acetanhydrid (WEIDEL, v. GEORGIEVICS, *M.* **9**, 149). — Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in siedendem Alkohol. — Wird bei längerem Kochen mit verd. Kalilauge zersetzt.

2. *Aminoderivat des 3-[4-Oxy-phenyl]-chinolins* $C_{15}H_{11}ON$.

2-Amino-3-[4-methoxy-phenyl]-chinolin $C_{16}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure-nitril beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol (PSCHORR, WOLFES, *B.* **32**, 3401). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152° (korr.). Löslich in ca. 35 Tln. siedendem Alkohol, etwas leichter in Toluol und Nitrobenzol, schwerer in Aceton, Chloroform und Äther, sehr schwer in Ligroin und Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 226°. Schwer löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln. F: 228°. Schwer löslich in Wasser. — Nitrat. Nadeln. F: 207° (korr.). Schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 240° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 256° (korr.).

[Chinolinring] · $C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ · NH_2 (N)

3. *Aminoderivat des 1-Oxy-3-phenyl-isochinolins* $C_{15}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 140).

4-Amino-1-oxy-3-phenyl-isochinolin bezw. 4-Amino-3-phenyl-isochinolon-(1) $C_{15}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II, **4-Amino-3-phenyl-isocarbostyril.** *B.* Aus 4-Nitro-1-oxy-3-phenyl-isochinolin durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, *B.* **19**, 833). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 190°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, mäßig in heißem Benzol, schwer in Chloroform und Äther, sehr schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in siedender verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe.

I. [Isochinolinring mit NH_2, C_6H_5, N, OH] II. [Isochinolinring mit NH_2, C_6H_5, NH, O]

2. Aminoderivat des 2-Oxy-4-methyl-6-phenyl-chinolins $C_{16}H_{13}ON$.

2-Oxy-4-methyl-6-[4-amino-phenyl]-chinolin, 2-Oxy-6-[4-amino-phenyl]-lepidin bezw. 4-Methyl-6-[4-amino-phenyl]-chinolon-(2), 6-[4-Amino-phenyl]-lepidon $C_{16}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus N-Acetoacetyl-benzidin beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (HEIDRICH, *M.* **19**, 704). — Krystalle (aus Essigsäure). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Eisessig. — Gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung.

I. $H_2N \cdot C_6H_4$ · [Chinolinring mit CH_3, N, OH] II. $H_2N \cdot C_6H_4$ · [Chinolonring mit CH_3, NH, :O]

3. Aminoderivate des 4-[2-Oxy-3.4-diäthyl-phenyl]-chinolins $C_{19}H_{19}ON$ (Bd. XXI, S. 147).

6-Amino-4-[2-oxy-3.4-diäthyl-phenyl]-chinolin, Aminoapocinchen vom Schmelzpunkt 229—230°[1] $C_{19}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Apochinen (Bd. XXI, S. 192) beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak und Ammoniumchlorid im Rohr auf 240—250° (KOENIGS, *B.* **27**, 903; *J. pr.* [2] **61**, 42). — Krystalle (aus Alkohol). F: 229—230° (K., *J. pr.* [2] **61**, 42). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure in Alkohol, Eintragen von Kupferpulver in das Reaktionsgemisch und folgenden Erwärmen auf dem Wasserbad Apocinchen (Bd. XXI, S. 147) (K., *B.* **27**, 903; *J. pr.* [2] **61**, 43). — Hydrochlorid. Goldgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure) (K., *J. pr.* [2] **61**, 42).

Äthyläther $C_{21}H_{24}ON_2 = NC_9H_5(NH_2)\cdot C_6H_2(C_2H_5)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aminoapocinchen vom Schmelzpunkt 229—230° beim Kochen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (KOENIGS, *J. pr.* [2] **61**, 43). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148—150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in Ligroin. Löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe, unlöslich in Natronlauge.

4-[5(?)-Amino-2-oxy-3.4-diäthyl-phenyl]-chinolin, Aminoapocinchen vom Schmelzpunkt 220°[1] $C_{19}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus höherschmelzendem Nitroapocinchen (Bd. XXI, S. 148) durch Erwärmen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (KOENIGS, *J. pr.* [2] **61**, 19). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. Wird von Chromschwefelsäure zu Cinchoninsäure oxydiert. — Einw. von Bleidioxyd: K.

i) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{17}H_{11}ON$.

1. *Aminoderivate des 4-Oxy-1.2-benzo-acridins* $C_{17}H_{11}ON$.

6-Amino-4-methoxy-1.2-benzo-acridin $C_{18}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-naphthalin beim Erwärmen mit 2.4-Dinitro-benzylchlorid und salzsaurer Zinnchlorür-Lösung (BAEZNER, GUEORGUIEFF, *B.* **39**, 2446). — Gelb. F: 137°. Löst sich in Benzol mit orangeroter, in Toluol mit hellgrüner Farbe, schwer löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol mit hellgrüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun und fluoresciert grün. — Hydrochlorid. F: 212°.

6-Acetamino-4-methoxy-1.2-benzo-acridin $C_{20}H_{16}O_2N_2 = NC_{17}H_9(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 187° (BAEZNER, GUEORGUIEFF, *B.* **39**, 2446).

2. *Aminoderivate des 4'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-acridins]* $C_{17}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 152).

---

[1]) S. die Fußnote auf S. 244.

6-Amino-4'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-acridin] [1]) $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dioxy-naphthalin und 2.4-Dinitro-benzylchlorid in warmer alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (BAEZNER, GUEORGUIEFF, *B.* **39**, 2445). — Gelbbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 218—220°. — $C_{17}H_{12}ON_2+HCl$. F: 168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe, ziemlich schwer in Eisessig.

6-Acetamino-4'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-acridin] [1]) $C_{19}H_{14}O_2N_2 = NC_{17}H_9(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 263°.

3. *Aminoderivate des 5'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-acridins]* $C_{17}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 152).

6-Amino-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-acridin] [1]) $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Dioxy-naphthalin mit 2.4-Dinitro-benzylchlorid und salzsaurer Zinnchlorür-Lösung; das entstandene Zinnchlorid-Doppelsalz zersetzt man durch siedendes Wasser (BAEZNER, GUEORGUIEFF, *B.* **39**, 2441). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 180°. Leicht löslich in Anilin und Nitrobenzol, schwer in heißem Wasser; schwer löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz, in Benzol und Toluol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. — $C_{17}H_{12}ON_2+HCl$. Rot. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig mit orangeroter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Färbt tannierte Baumwolle orangebraun. — Zinnchlorid-Doppelsalz. Rot.

6-Acetamino-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-acridin] [1]) $C_{19}H_{14}O_2N_2 = NC_{17}H_9(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-acridin] beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BAEZNER, GUEORGUIEFF, *B.* **39**, 2442). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 283—285°. Leicht löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz, löslich in Nitrobenzol, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Toluol. Löslich in Alkalien; die Lösungen in Mineralsäuren sind gelb und werden beim Kochen infolge von Verseifung rot.

6-Benzamino-5'-benzoyloxy-[benzo-1'.2':1.2-acridin] [1]) $C_{31}H_{20}O_3N_2 = NC_{17}H_9(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Amino-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-acridin] beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BAEZNER, GUEORGUIEFF, *B.* **39**, 2443). — Broncegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 212—215°. Schwer löslich in Alkohol und Methanol mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz, in Benzol und Toluol mit gelber Farbe und blauvioletter Fluorescenz. Die dunkelbraune Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün; beim Verdünnen scheidet sich ein roter Niederschlag ab. Die Lösungen in konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure sind blaßgelb.

2. Aminoderivat des 6-Oxy-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridins $C_{20}H_{17}ON$.

3-Amino-6-oxy-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3-Amino-6-oxy-2-methyl-9-phenyl-acridin (S. 510) beim Erhitzen von 4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-triphenylmethan mit Resorcin anfangs auf 165°, dann kurz auf 180—185° (ULLMANN, FITZENKAM, *B.* **38**, 3792). — Fast farbloses Pulver. F: 305—311°. Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Ferrichlorid in verdünnter alkoholisch-salzsaurer Lösung 3-Amino-6-oxy-2-methyl-9-phenyl-acridin.

k) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$.

1. Aminoderivate des 3-Oxy-9-phenyl-acridins $C_{19}H_{13}ON$ (Bd. XXI, S. 156).

3-Oxy-9-[4-amino-phenyl]-acridin, Chrysophenol $C_{19}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chrysanilin (S. 491) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—180° (O. FISCHER, KÖRNER, *A.* **226**, 181; DUNSTAN, HEWITT, *Soc.* **89**, 1473). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115° (D., H.). Krystallisiert nach FISCHER, KÖRNER aus verd. Alkohol mit $2H_2O$, die bei 120° entweichen. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton (F., K.; D., H.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Fluorescenz (D., H.). — Monohydrochlorid. Hellgelbe Krystalle (F., K.). — Bishydrochlorid. Gelbrote Nadeln (F., K.). — $C_{19}H_{14}ON_2+H_2CrO_4$. Gelbliches Krystallpulver. Schmilzt nicht unterhalb 250° (D., H.): — $2C_{19}H_{14}ON_2+2HCl+PtCl_4$. Braunes Pulver (D., H.; vgl. F., K.).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Hydroxymethylat, 10-Methyl-3-oxy-9-[4-amino-phenyl]-acridiniumhydroxyd $C_{20}H_{18}O_2N_2$, Formel I, bezw. **3-Oxy-9-[4-amino-phenyl]-acridin-methylbetain** bezw. **10-Methyl-3-oxo-9-[4-amino-phenyl]-3.10-dihydro-acridin** bezw. **10-Methyl-3-oxy-9-[4-imino-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-9.10-dihydro-acridin** $C_{20}H_{16}ON_2$, Formel II bezw. III bezw. IV.

I. II. III. IV.

Die Konstitution der Salze entspricht der Formel I, die der Anhydrobase der Formel II, III oder IV. — *B.* Die Anhydrobase entsteht aus O.N-Diacetyl-chrysophenol beim Erhitzen mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (Dunstan, Hewitt, *Soc.* **89**, 1477). — Anhydrobase. Tiefrotes, krystallines Pulver (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Äther, löslich in Aceton und Alkohol. — $C_{20}H_{17}ON_2 \cdot Cl$. Dunkelrot. — $(C_{20}H_{17}ON_2)_2Cr_2O_7$. Gelber, krystalliner Niederschlag. — $2C_{20}H_{17}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelber, krystalliner Niederschlag.

O.N-Diacetyl-chrysophenol $C_{23}H_{18}O_3N_2 = NC_{13}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Chrysophenol beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Dunstan, Hewitt, *Soc.* **89**, 1476). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 250°. — $2C_{23}H_{18}O_3N_2 + H_2CrO_4$. Gelber, krystalliner Niederschlag. Schmilzt nicht unterhalb 250°. — $2C_{23}H_{18}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbes, krystallines Pulver. — Acetat $C_{23}H_{18}O_3N_2 + C_2H_4O_2$. Dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht unterhalb 250°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Fluorescenz.

O.N-Dibenzoyl-chrysophenol $C_{33}H_{22}O_3N_2 = NC_{13}H_7(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chrysophenol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge (Dunstan, Hewitt, *Soc.* **89**, 1477). — $2C_{33}H_{22}O_3N_2 + H_2CrO_4$. Hellgelber Niederschlag.

2. Aminoderivat des 6-Oxy-2-methyl-9-phenyl-acridins $C_{20}H_{15}ON$.

3-Amino-6-oxy-2-methyl-9-phenyl-acridin $C_{20}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3-Amino-6-oxy-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin aus 4.6.4′.6′-Tetraamino-3.3′-dimethyl-triphenylmethan beim Erhitzen mit Resorcin anfangs auf 165°, dann auf 180—185° (Ullmann, Fitzenkam, *B.* **38**, 3793). Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Amino-6-oxy-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin beim Behandeln mit Ferrichlorid in verdünnter alkoholisch-salzsaurer Lösung (U., F.). — Orangegelbe Nadeln (aus Anilin oder Alkohol). F: 368—373°. Löslich in siedendem Anilin, fast unlöslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Die Lösungen in verd. Natronlauge und in Säuren sind gelb und fluorescieren grün. — $C_{20}H_{16}ON_2 + HCl$. Gelbe bis gelbbraune Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird durch Wasser teilweise zersetzt. — Acetat $C_{20}H_{16}ON_2 + C_2H_4O_2$. Orangegelbe Nadeln. F: 187—193° (Zers.). Hygroskopisch. Löslich in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Färbt tannierte Baumwolle gelb.

l) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON$.

Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{23}H_{19}ON$.

1. *Aminoderivat des Diphenyl-[8-oxy-5-methyl-chinolyl-(6)]-methans* $C_{23}H_{19}ON$.

Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[8-methoxy-5-methyl-chinolyl-(6)]-methan $C_{28}H_{31}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-5-methoxy-2-methyl-triphenylmethan beim Erhitzen mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Pikrinsäure auf 140—150° (Noelting, *B.* **24**, 3143). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 183°. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil oder Bleidioxyd einen grünen Farbstoff.

2. *Aminoderivat des Diphenyl-[2-methyl-chinolyl-(6)]-carbinols* $C_{23}H_{19}ON$.

Bis-[4-(γ-oxy-butylidenamino)-phenyl]-[2-methyl-chinolyl-(6)]-carbinol $C_{31}H_{33}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIII, S. 754.

$[CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_9H_5N \cdot CH_3$

m) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

6-Acetamino-9-oxy-7.10-dimethyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{27}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 6-Acetamino-7.10-dimethyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyd, S. 483.

$C(C_6H_5)(OH)$; $N(CH_3)$; $\cdot CH_3$; $\cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

n) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-37}ON$.

6-Amino-7-methyl-9-[2-oxy-naphthyl-(1)]-1.2-benzo-acridin $C_{28}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von 2.4-Diamino-toluol mit 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und β-Naphthol und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Ferrichlorid (ULLMANN, D. R. P. 127586; *C.* **1902** I, 340; *Frdl.* **6**, 466). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 220° (unkorr.). — Bei Einw. von rauchender Schwefelsäure entsteht eine in orangeroten Nadeln krystallisierende Sulfonsäure. — Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. Die Lösung in Eisessig ist orangegelb und wird beim Zufügen von Ferrichlorid schmutzigblaugrün. Färbt tannierte Baumwolle gelb.

$C_{10}H_6 \cdot OH$; N; $\cdot CH_3$; $\cdot NH_2$

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N$.

3-Benzamino-2.4-dioxy-pyrrol bezw. **3-Benzamino-2.4-dioxy-pyrrolenin** $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = $\begin{matrix} HO \cdot C \text{———} C \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HO \cdot C \text{——} CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ HC \cdot N : C \cdot OH \end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. IX, S. 231.

b) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. Aminoderivate des 2.6-Dioxy-pyridins $C_5H_5O_2N$ (Bd. XXI, S. 161).

4-Amino-2.6-dioxy-pyridin bezw. **4-Imino-2.6-dioxo-piperidin** $C_5H_6O_2N_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **Glutazin**. *B.* Aus β-Oxy-β-amino-glutarsäure-äthylester-amid (Bd. III, S. 793) beim Kochen mit Soda-Lösung (STOKES, v. PECHMANN, *B.* **19**, 2696). Beim Erhitzen von 2.4.6-Trioxy-pyridin mit überschüssigem Ammoniumacetat auf 120—140° (ST., v. P., *B.* **19**, 2705). Aus Glutazincarbonsäureäthylester (S. 556) beim Erhitzen mit konz. Kalilauge (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1742). — Tafeln (aus Wasser). F: ca. 300° (Zers.) (ST., v. P.; B., R., TH.). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Eisessig und den meisten anderen Lösungsmitteln (ST., v. P.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Bromwasser in verd. Salzsäure Pentabrom-acetessigsäure-amid (ST., v. P.). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid erhält man 2.3.6-Trichlor-4-amino-pyridin, 2.3.5.6-Tetrachlor-4-amino-pyridin, 3.5.6-Trichlor-4-amino-2-oxy-pyridin und 3.5-Dichlor-4-amino-2.6-dioxy-pyridin (ST., v. P.). Leitet man in eine kalte wäßrige Lösung von Glutazin nitrose Gase ein, so bilden sich Nitroglutazin (S. 512) und Dinitroglutazin (S. 512); beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwach saurer Lösung liefert Glutazin 3-Nitro-2.6-dioxo-4-nitrosimino-piperidin (Nitrosonitroglutazin) (S. 591) und 3.5-Dinitro-2.6-dioxo-4-nitrosimino-piperidin (Nitrosodinitroglutazin) (S. 591) (v. PECHMANN, *B.* **20**, 2656). Beim

I. NH_2; HO·; ·OH; N II. NH; H_2C; C; CH_2; OC; NH; CO

Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 2.4.6-Trioxy-pyridin (St., v. P.; B., R., Th.). Bei Einw. von siedender 10%iger Schwefelsäure bildet sich Bis-[2.6-dioxy-pyridyl-(4)]-äther (St., v. P.). Glutazin liefert beim Kochen mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in Wasser 4-Hydroxylamino-2.6-dioxy-pyridin (S. 562) (St., v. P.). Reagiert mit Acetylchlorid bei 100—120° unter Bildung von Acetylglutazin (s. u.) (St., v. P.). Bei Einw. von überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad entsteht 1-Benzoyl-2.6-dioxo-4-benzimino-piperidin (Dibenzoylglutazin) (Bd. XXI, S. 556) (v. P.). — Glutazin gibt mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine tiefrote Färbung, die beim Erwärmen in Dunkelgrün übergeht (St., v. P.; B., R., Th.). — $AgC_5H_5O_2N_2 + aq$. Blättchen. Wird am Licht sowie beim Erhitzen dunkel (St., v. P.). — $C_5H_6O_2N_2 + HCl + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol (St., v. P.). Wird durch Wasser zersetzt.

4-Acetamino-2.6-dioxy-pyridin (4-Acetimino-2.6-dioxo-piperidin) $C_7H_8O_3N_2$ = $NC_5H_2(OH)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen, **Acetylglutazin.** *B.* Beim Erhitzen von Glutazin mit Acetylchlorid auf 100—120° (Stokes, v. Pechmann, *B.* **19**, 2700). — Tafeln (aus Wasser). F: 285—290°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schwer löslich in Säuren, leicht in Alkalien. — Gibt beim Erhitzen mit Ferrichlorid eine violette Färbung. — $NH_4C_7H_7O_3N_2 + H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich bei schwachem Erwärmen. — $C_7H_8O_3N_2 + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt.

Dibenzoylglutazin $C_{19}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_5H_4O_2{:}N \cdot CO \cdot C_6H_5$ s. Bd. XXI, S. 556.

3.5-Dichlor-4-amino-2.6-dioxy-pyridin (3.5-Dichlor-4-imino-2.6-dioxo-piperidin) $C_5H_4O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen, **Dichlorglutazin.** *B.* Neben anderen Produkten aus Glutazin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (Stokes, v. Pechmann, *B.* **19**, 2711). — Nadeln (aus Wasser). F: 241,5° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol.

[Formel: Pyridinring mit NH_2 (4), Cl (3), Cl (5), HO (2), OH (6), N]

3.5-Dichlor-4-amino-2-oxy-6-äthoxy-pyridin $C_7H_8O_2N_2Cl_2 = NC_5Cl_2(OH)(O \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben 3.5-Dichlor-4-amino-2.6-diäthoxy-pryidin beim Erhitzen von 2.3.5.6-Tetrachlor-4-amino-pyridin mit Natriumäthylat und Alkohol auf 190° (Stokes, v. Pechmann, *B.* **19**, 2715). Bei Einw. von Natriumäthylat in Alkohol bei 190° auf 3.5.6-Trichlor-4-amino-2-oxy-pyridin sowie auf 3.5-Dichlor-4-amino-2.6-diäthoxy-pyridin (St., v. P.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161,5°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Sublimierbar. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Unlöslich in verd. Säuren. — Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid ein bei 175° schmelzendes Produkt. — Natriumsalz. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

3.5-Dichlor-4-amino-2.6-diäthoxy-pyridin $C_9H_{12}O_2N_2Cl_2 = NC_5Cl_2(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben 3.5-Dichlor-4-amino-2-oxy-6-äthoxy-pyridin aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-amino-pyridin beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumäthylat und Alkohol auf 190° (Stokes, v. Pechmann, *B.* **19**, 2715). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°. Sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat in Alkohol bei 190° 3.5-Dichlor-4-amino-2-oxy-6-äthoxy-pyridin.

3-Nitro-4-amino-2.6-dioxy-pyridin (3-Nitro-4-imino-2.6-dioxo-piperidin) $C_5H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen, **Nitroglutazin.** *B.* Neben Dinitroglutazin aus Glutazin beim Behandeln mit nitrosen Gasen in Wasser in der Kälte (v. Pechmann, *B.* **20**, 2656). — Orangegelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 170—180°, ohne zu schmelzen.

[Formel: Pyridinring mit NH_2 (4), NO_2 (3), HO (2), OH (6), N]

3-Nitro-4-nitrosamino-2.6-dioxy-pyridin $C_5H_4O_5N_4 = NC_5H(NO_2)(OH)_2 \cdot NH \cdot NO$ ist desmotrop mit 3-Nitro-4-diazo-2.6-dioxy-pyridin, S. 591.

3.5-Dinitro-4-amino-2.6-dioxy-pyridin (3.5-Dinitro-4-imino-2.6-dioxo-piperidin) $C_5H_4O_6N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen, **Dinitroglutazin.** *B.* Neben Nitroglutazin beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine wäßr. Lösung von Glutazin in der Kälte (v. Pechmann, *B.* **20**, 2656). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

[Formel: Pyridinring mit NH_2 (4), O_2N (5), NO_2 (3), HO (6), OH (2), N]

3.5-Dinitro-4-nitrosamino-2.6-dioxy-pyridin $C_5H_3O_7N_5 = NC_5(NO_2)_2(OH)_2 \cdot NH \cdot NO$ ist desmotrop mit 3.5-Dinitro-4-diazo-2.6-dioxy-pyridin, S. 591.

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_6H_7O_2N$.

1. *Aminoderivat des 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridins* $C_6H_7O_2N$ (Bd. XXI, S. 163).

5-Amino-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin bezw. **5-Imino-4.6-dioxo-2-methyl-piperidin** $C_6H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Nitro-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure unter Kühlung (LAPWORTH, COLLIE, *Soc.* **71**, 841). — Nadeln mit $3H_2O$; bei 100° werden $2H_2O$ abgespalten. Schwer löslich in kaltem Wasser, Aceton und Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. Löslich in verd. Salzsäure, in Alkalien und in Soda-Lösung. — Liefert bei kurzem Kochen mit Wasser eine Verbindung $C_{12}H_{13}O_4N_3$ (s. u.); dieselbe Verbindung entsteht auch beim Behandeln des Hydrochlorids mit der Hälfte der zur Neutralisation berechneten Menge Soda-Lösung und Kochen des Reaktionsgemisches; bei Anwendung der berechneten Menge Soda-Lösung erhält man 4.5.6-Trioxy-2-methyl-pyridin. — Farbreaktionen mit Oxydationsmitteln: L., C. — $C_6H_8O_2N_2 + HCl + H_2O$. Tafeln oder Nadeln. Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

I. OH; H_2N; HO; N; CH_3 — II. HN:C—CO—CH_2; OC—NH—CH·CH_3

Verbindung $C_{12}H_{13}O_4N_3$. *B.* Aus 5-Amino-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin bei kurzem Kochen mit Wasser (LAPWORTH, COLLIE, *Soc.* **71**, 843). Aus dem Hydrochlorid des 5-Amino-4.6-dioxy-2-methyl-pyridins beim Kochen mit der Hälfte der zur Neutralisation berechneten Menge Soda-Lösung (L., C.). — Mikroskopische Nadeln. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien; die alkal. Lösung wird an der Luft blau bis blaugrün. — Liefert bei längerem Kochen mit Salzsäure 4.5.6-Trioxy-2-methyl-pyridin.

2. *Aminoderivate des 2.6-Dioxy-3-methyl-pyridins* $C_6H_7O_2N$ (Bd. XXI, S. 165).

4-Amino-2.6-dioxy-3-methyl-pyridin bezw. **4-Imino-2.6-dioxo-3-methyl-piperidin** $C_6H_8O_2N_2$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, **Methylglutazin**. *B.* Aus β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester (Bd. III, S. 855) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder verd. Salzsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1751). Aus Methylglutazin-carbonsäureäthylester beim Erhitzen mit Natronlauge (B., R., TH., *Soc.* **85**, 1750). — Hellrote Nadeln (aus Wasser). F: ca. 260°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Natronlauge 2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-3-methyl-piperidin (Bd. XXI, S. 572). — Gibt mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine vorübergehende rote Färbung. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

III. NH_2; CH_3; HO; N; OH — IV. NH; H_2C—C—CH·CH_3; OC—NH—CO

Dibenzoylmethylglutazin $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_3O_2(CH_3):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. Bd. XXI, S. 558.

5-Nitroso-4-amino-2.6-dioxy-3-methyl-pyridin $C_6H_7O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-3-methyl-piperidin, Bd. XXI, S. 572.

NH_2; ON; CH_3; HO; N; OH

3. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_7H_9O_2N$.

1. *Aminoderivate des 2.6-Dioxy-3-äthyl-pyridins* $C_7H_9O_2N$ (Bd. XXI, S. 165).

4-Amino-2.6-dioxy-3-äthyl-pyridin bezw. **4-Imino-2.6-dioxo-3-äthyl-piperidin** $C_7H_{10}O_2N_2$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen, **Äthylglutazin**. *B.* Aus Äthylglutazin-carbonsäureäthylester beim Erhitzen mit konz. Kalilauge (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1760). — Gelbe Platten (aus Wasser). F: ca. 260°. — Gibt mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine rote Färbung.

V. NH_2; C_2H_5; HO; N; OH — VI. NH; H_2C—C—CH·C_2H_5; OC—NH—CO

Dibenzoyläthylglutazin $C_{21}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_3O_2(C_2H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. Bd. XXI, S. 560.

5-Nitroso-4-amino-2.6-dioxy-3-äthyl-pyridin $C_7H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-3-äthyl-piperidin, Bd. XXI, S. 572.

NH_2; ON; C_2H_5; HO; N; OH

2. *Aminoderivat des 2.6-Dioxy-3.5-dimethyl-pyridins* $C_7H_9O_2N$.

4-Amino-2.6-dioxy-3.5-dimethyl-pyridin bezw. **4-Imino-2.6-dioxo-3.5-dimethyl-piperidin** $C_7H_{10}O_2N_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **Dimethylglutazin**. *B.* Aus β-Imino-α.α'-dimethyl-α-cyan-glutarsäure-diäthylester (Bd. III, S. 857) bei längerem Kochen mit verd. Mineralsäuren (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1755). Aus Dimethylglutazin-carbonsäureäthylester beim Erhitzen mit starker Kalilauge (B., R., TH., *Soc.* **85**, 1754). — Gelbe Platten (aus Wasser). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-pyridin. — Gibt mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine rote Färbung.

I. NH_2; CH_3·, ·CH_3; HO·, ·OH; N II. NH; CH_3·HC<C>CH·CH_3; OC<NH>CO

Dibenzoyldimethylglutazin $C_{21}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_5H_2O_2(CH_3)_2{:}N \cdot CO \cdot C_6H_5$ s. Bd. XXI, S. 560.

c) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

3-Amino-4-oxy-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrol $C_{11}H_{12}O_2N_2$ =

HO·C——C·NH₂ / HC·NH·C·C_6H_4·O·CH_3

bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrol durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (WIELAND, BLOCH, *A.* **340**, 80). — Krystalle. F: 97°. Leicht löslich in heißem Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. — $C_{11}H_{12}O_2N_2 + HCl$. F: 214°; wird von 190° an dunkel. Die Schmelze ist rotbraun.

3. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen.

4-Amino-1-oxy-6.7-dimethoxy-isoindolenin $C_{10}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Amino-6.7-dimethoxy-phthalimidin, S. 540.

H_2N; CH_2; N; CH_3·O·; C(OH); CH_3·O

4-Acetamino-6.7-dimethoxy-1-acetoxy-isoindolenin $C_{14}H_{16}O_5N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(CH_3 \cdot O)_2C_6H<\begin{smallmatrix}CH_2\\C(O \cdot CO \cdot CH_3)\end{smallmatrix}>N$. *B.* Aus 4-Amino-6.7-dimethoxy-phthalimidin (S. 540) bei Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (BISTRZYCKI, FINK, *B.* **31**, 935). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 242°.

4. Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$.

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[6-amino-3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Methyl-amino-Py-tetrahydro-papaverin, Aminolaudanosin $C_{21}H_{28}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Nitropapaverin-chlormethylat (Bd. XXI, S. 228) mit Zinn + konz. Salzsäure in der Wärme (PSCHORR, STÄHLIN, SILBERBACH, *B.* **37**, 1939). — Nadeln (aus Essigester oder Methanol). F: 145° (korr.); sehr leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Äther und Ligroin, kaum löslich in Wasser; gibt in schwach saurer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung (PSCH., ST., SI.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte (PSCH., ST., SI.). Durch Einw. von Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kupferpulver entstehen als Hauptprodukte dl-Laudanosin (Bd. XXI, S. 210) und dl-Glaucin (Bd. XXI, S. 215) (GADAMER, *Ar.* **249** [1911], 682, 685, 687; vgl. PSCH., ST., SI., *B.* **37**, 1941).

CH_3·O·; CH_2; CH_2; CH_3·O·; CH; N·CH_3; CH_2·C_6H_2(O·CH_3)$_2$(NH_2)

b) Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$.

6.7-Dimethoxy-1-[6-amino-3.4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, Aminopapaverin $C_{20}H_{22}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Nitropapaverin (Bd. XXI, S. 228) mit Zinnchlorür + konz. Salzsäure in Alkohol (PSCHORR, STÄHLIN, SILBERBACH, *B.* **37**, 1933). — Nadeln mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). Die alkoholhaltige Verbindung sintert bei ca. 105° und schmilzt bei 116°; die durch Trocknen über Schwefelsäure oder Erhitzen auf 100° erhaltene alkoholfreie Verbindung beginnt bei 130° zu sintern und schmilzt bei 143° (korr.). — Durch Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Kühlung und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung auf Zimmertemperatur entsteht 5.6-Dimethoxy-3-[6.7-dimethoxy-isochinolyl-(1)]-indazol (Diazopapaverin) (Syst. No. 3868).

$CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$, N, $CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(NH_2)$

Aminopapaverin-hydroxymethylat $C_{21}H_{26}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure Chlorid entsteht bei der Reduktion von Nitropapaverin-chlormethylat mit Zinn + konz. Salzsäure (PSCHORR, STÄHLIN, SILBERBACH, *B.* **37**, 1940). — $C_{21}H_{25}O_4N_2\cdot Cl$. Nadeln (aus Wasser). F: 147° (korr.). — $C_{21}H_{25}O_4N_2\cdot Cl + HCl$. Tafeln (aus verd. Salzsäure). F: 200° (korr.).

$CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$, $N(CH_3)\cdot OH$, $CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(NH_2)$

Acetaminopapaverin $C_{22}H_{24}O_5N_2 = NC_9H_4(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von Aminopapaverin mit Acetanhydrid im Wasserbad (PSCHORR, STÄHLIN, SILBERBACH, *B.* **37**, 1934). — Krystalle mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). Schmilzt benzolhaltig bei 125°, benzolfrei bei 162° (korr.).

6.7-Dimethoxy-1-[α-amino-3.4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, Papaveraldylamin $C_{20}H_{22}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion des bei 235° schmelzenden Papaveraldinoxims (Bd. XXI, S. 635) in absolut-alkoholischer, durch Zusatz von Eisessig stets sauer gehaltener Lösung mit Natriumamalgam (HIRSCH, *M.* **16**, 847). — Gelbbraune Masse. Schmilzt bei 80—85° unter Aufschäumen. Leicht löslich in absol. Alkohol und Äther. — $C_{20}H_{22}O_4N_2 + HCl$ (im Vakuum). Weißer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol.

$CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$, N, $H_2N\cdot CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$

F. Oxo-amine.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$.

1. Aminoderivat des Piperidons-(2) C_5H_9ON (Bd. XXI, S. 238).

3-Amino-piperidon-(2) $C_5H_{10}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von dl-Ornithin (Bd. IV, S. 424) in Methanol mit Chlorwasserstoff und Behandeln des in Wasser gelösten Reaktionsprodukts mit Silberoxyd (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**, 4886). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Essigester, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit $20^0/_0$iger Salzsäure auf 100° dl-Ornithin. — $C_5H_{10}ON_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). Sintert von 220° an, ist bei 250° unter Zersetzung geschmolzen. — $2C_5H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Blaßorangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 200—205°. — Pikrat. Gelbes Krystallpulver. F: 160—162° (korr.).

2. Aminoderivate des 2.2.4-Trimethyl-pyrrolidons-(5) $C_7H_{13}ON$.

4-Amino-1.2.2.4-tetramethyl-pyrrolidon-(5) $C_8H_{16}ON_2 = \begin{matrix} (H_2N)(CH_3)C\text{———}CH_2 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Umsetzung von N-Methyl-diacetonamin (Bd. IV, S. 323) mit Ammoniumchlorid und Kaliumcyanid in Wasser bei 60° und Eindampfen des

Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (KOHN, *M.* 29, 501). — Flüssig. Kp_{17}: 140—143°; Kp_{32}: 154—157°. Löslich in Wasser unter Erwärmung, leicht löslich in Äther. Gibt an der Luft ein festes Carbamat.

4-Methylamino-1.2.2.4-tetramethyl-pyrrolidon-(5) $C_9H_{18}ON_2$ =
$(CH_3 \cdot NH)(CH_3)C$————CH_2
$OC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von N-Methyl-diacetonamin mit Methylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanid in Wasser und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (KOHN, *M.* 29, 503; K., BUM, *M.* 30, 734). — Krystalle. F: ca. 32° (K., B.). Kp_{11}: 121—122° (K., B.); Kp_{15-16}: 128—130° (K.).

4-Dimethylamino-1.2.2.4-tetramethyl-pyrrolidon-(5) $C_{10}H_{20}ON_2$ =
$[(CH_3)_2N](CH_3)C$————CH_2
$OC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von N-Methyl-diacetonamin mit Dimethylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (KOHN, *M.* 29, 505). — Siedet unter 13 mm bei 130—140°. Gibt an der Luft ein festes Carbamat. — $2C_{10}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Schuppen. Schwer löslich in Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{11}H_{24}O_2N_2$ = $[(HO)(CH_3)_2N](CH_3)C$————CH_2
$OC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (KOHN, *M.* 29, 506). — $C_{11}H_{23}ON_2 \cdot Cl + HCl + 2AuCl_3$. Gelb. — $C_{11}H_{23}ON_2 \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Gelbroter, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich.

1-Äthyl-4-äthylamino-2.2.4-trimethyl-pyrrolidon-(5) $C_{11}H_{22}ON_2$ =
$(C_2H_5 \cdot NH)(CH_3)C$————CH_2
$OC \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von N-Äthyl-diacetonamin (Bd. IV, S. 324) mit Äthylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanid in Wasser und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (KOHN, BUM, *M.* 30, 736). — Dickes Öl. Kp_{13-14}: 127—132°.

4-[Methyl-(β-oxy-äthyl)-amino]-1.2.2.4-tetramethyl-pyrrolidon-(5) $C_{11}H_{22}O_2N_2$ =
$[(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)(CH_3)N](CH_3)C$————$CH_2$
$OC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Methylamino-1.2.2.4-tetramethyl-pyrrolidon-(5) und Äthylenoxyd in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (KOHN, BUM, *M.* 30, 734). — Pulver. — $C_{11}H_{22}O_2N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 167°.

Hydroxymethylat $C_{12}H_{26}O_3N_2$ = $[(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)(CH_3)_2N(OH)](CH_3)C$————$CH_2$
$OC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (KOHN, BUM, *M.* 30, 736). — $C_{12}H_{25}O_2N_2 \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle.

1-Äthyl-4-[äthyl-(β-oxy-äthyl)-amino]-2.2.4-trimethyl-pyrrolidon-(5) $C_{13}H_{26}O_2N_2$ = $[(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)(C_2H_5)N](CH_3)C$————$CH_2$
$OC \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Äthyl-4-äthylamino-2.2.4-trimethyl-pyrrolidon-(5) und Äthylenoxyd in Wasser (KOHN, BUM, *M.* 30, 737). — Gelbliche, zähe Flüssigkeit.

Hydroxymethylat $C_{14}H_{30}O_3N_2$ =
$[(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)(C_2H_5)(CH_3)N(OH)](CH_3)C$————$CH_2$
$OC \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (KOHN, BUM, *M.* 30, 737). — $C_{14}H_{29}O_2N_2 \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbes Pulver.

4-[Methyl-acetyl-amino]-1.2.2.4-tetramethyl-pyrrolidon-(5) $C_{11}H_{20}O_2N_2$ =
$[(CH_3 \cdot CO)(CH_3)N](CH_3)C$————$CH_2$
$OC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Methylamino-1.2.2.4-tetramethyl-pyrrolidon-(5) und siedendem Acetanhydrid (KOHN, *M.* 29, 504). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 123—125,5°. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion.

4-[ω-Phenyl-thioureido]-1.2.2.4-tetramethyl-pyrrolidon-(5) $C_{15}H_{21}ON_3S$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH)(CH_3)C$——$CH_2$ / $OC\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-1.2.2.4-tetramethyl-pyrrolidon-(5) und Phenylsenföl in Äther (KOHN, *M.* **29**, 503). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180° bis 181°.

4-[N-Methyl-N'-phenyl-thioureido]-1.2.2.4-tetramethyl-pyrrolidon-(5) $C_{16}H_{23}ON_3S$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)](CH_3)C$——$CH_2$ / $OC\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Methylamino-1.2.2.4-tetramethyl-pyrrolidon-(5) und Phenylsenföl in Äther (KOHN, *M.* **29**, 504). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132—135°.

3. Aminoderivate des 3-Propyl-piperidons-(2) $C_8H_{15}ON$ (Bd. XXI, S. 246).

3-[γ-Amino-propyl]-piperidon-(2) $C_8H_{16}ON_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ / $H_2C\cdot NH\cdot CO$

B. Das Carbonat entsteht neben 1.2.3.4.5.6.7.10-Oktahydro-1.8-naphthyridin (Syst. No. 3468) bei der Destillation von carbonathaltiger Bis-[γ-amino-propyl]-essigsäure (REISSERT, *B.* **27**, 980). — Öl. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Gibt bei der Destillation Oktahydro-1.8-naphthyridin. — $C_8H_{16}ON_2 + HCl$. Krystallwarzen (aus Alkohol + Äther). F: 159,5° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol, schwer in Äther. — $2C_8H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 220° (unkorr.). — Pikrat $C_8H_{16}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (unkorr.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, leichter in Chloroform und Eisessig.

3-[γ-Benzamino-propyl]-piperidon-(2) $C_{15}H_{20}O_2N_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $H_2C\cdot NH\cdot CO$. *B.* Aus 3-[γ-Amino-propyl]-piperidon-(2) und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (R., *B.* **27**, 981). — Nadeln (aus Wasser). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$.

1. Aminoderivat des Δ^1-Pyrrolons-(5) C_4H_5ON.

2-Anilino-Δ^1-pyrrolon-(5) $C_{10}H_{10}ON_2$ = H_2C——CH_2 / $OC\cdot N:C\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 5-Oxo-2-phenylimino-pyrrolidin, Bd. XXI, S. 372.

2. Aminoderivate des 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridins $C_8H_{13}ON$ (Bd. XXI, S. 260).

5-Amino-6-oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_8H_{14}ON_2$ = $H_2N\cdot C:C(CH_3)\cdot CH_2$ / OC—NH—$C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 5-Imino-6-oxo-2.2.4-trimethyl-piperidin, Bd. XXI, S. 395.

5-Amino-6-oxo-1.2.2.4-tetramethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_9H_{16}ON_2$ = $H_2N\cdot C:C(CH_3)\cdot CH_2$ / $OC\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 5-Imino-6-oxo-1.2.2.4-tetramethyl-piperidin, Bd. XXI, S. 395.

c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

1. Aminoderivat des Pyridons-(2) C_5H_5ON (Bd. XXI, S. 268).

5-Amino-pyridon-(2) $C_5H_6ON_2$ = $HC:CH\cdot C\cdot NH_2$ / $OC\cdot NH\cdot CH$ ist desmotrop mit 5-Amino-2-oxy-pyridin, S. 498.

2. Aminoderivat des 2-Acetyl-pyrrols C_6H_7ON (Bd. XXI, S. 271).

4-Amino-2-acetyl-pyrrol $C_6H_8ON_2$ = $\begin{array}{l} H_2N\cdot C\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-2-acetyl-pyrrol (Bd. XXI, S. 272) mit Zinn und Salzsäure (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **15**, 321; *B.* **18**, 1460). — $2C_6H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure).

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_7H_9ON.

1. *Aminoderivat des 2.4-Dimethyl-pyridons-(6)* C_7H_9ON (Bd. XXI, S. 274).

5-Amino-2.4-dimethyl-pyridon-(6) $C_7H_{10}ON_2$ = $\begin{array}{l} H_2N\cdot C:C(CH_3)\cdot CH \\ OC\text{—}NH\text{—}C\cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 5-Amino-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin, S. 498.

2. *Aminoderivat des 2.6-Dimethyl-pyridons-(4)* C_7H_9ON (Bd. XXI, S. 275).

3-Amino-2.6-dimethyl-pyridon-(4) $C_7H_{10}ON_2$ = $\begin{array}{l} HC\cdot CO\cdot C\cdot NH_2 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 3-Amino-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin, S. 499.

4. Aminoderivat des 2-Methylen-tropinons $C_8H_{11}ON$.

2-Anilinomethylen-tropinon $C_{15}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Phenyliminomethyl-tropinon, Bd. XXI, S. 415.

$\begin{array}{l} H_2C\text{—}CH\text{——}C:CH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; N\cdot CH_3 \quad CO \\ H_2C\text{—}CH\text{——}CH_2 \end{array}$

d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_8H_7ON.

1. *Aminoderivate des Oxindols* C_8H_7ON (Bd. XXI, S. 282).

3-Amino-oxindol $C_8H_8ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(NH_2)}_{NH}\rangle CO$. *B.* Durch Reduktion von Isatin-β-oxim mit Zinn und Salzsäure (BAEYER, KNOP, *A.* **140**, 37). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Kupferchlorid oder salpetriger Säure Isatin (B., *B.* **11**, 1228). — $C_8H_8ON_2 + HCl$. Krystallwarzen. Gibt bei 80° Salzsäure ab, zersetzt sich bei 170°, ohne zu schmelzen (B., K.). Wird durch Wasser zersetzt.

6-Amino-oxindol $C_8H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-phenylessigsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 832). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 200° (unter starker Dunkelfärbung). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Liefert mit Amylnitrit und Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol und Äther 3-Oximino-oxindol-diazoniumchlorid-(6) (S. 592) (G., M., *B.* **14**, 832, 2332).

4-Brom-6-amino-oxindol $C_8H_7ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.6(oder 5.6)-Dibrom-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von Platin bei 50—70° (JACKSON, BANCROFT, *Am.* **12**, 301). — Mikroskopische Nadeln. F: ca. 212° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich oder fast unlöslich in Äther, Chloroform und kaltem Wasser. Löslich in Natronlauge. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. — $C_8H_7ON_2Br + HCl + H_2O$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Wird bei 135° noch nicht wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

3.3-Diamino-oxindol $C_8H_9ON_3 = C_6H_4\langle{}^{C(NH_2)_2}_{NH}\rangle CO$. Derivate hiervon s. bei den Derivaten des Isatins, Bd. XXI, S. 442, 443, 446, 451, 454.

2. *Aminoderivat des Lactams der 6-Amino-3-methyl-benzoesäure* C_8H_7ON.

Lactam oder Azlacton der 4.6-Bis-acetamino-3-methyl-benzoesäure $C_{12}H_{12}O_3N_2$, Formel I oder II, wird nach Formel II (Syst. No. 4383) abgehandelt.

I. $CH_3\cdot$, CO, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$, $N\cdot CO\cdot CH_3$ II. $CH_3\cdot$, CO—O, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$, N=C·$CH_3$

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_9H_9ON.

1. *Aminoderivate des 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins* C_9H_9ON (Bd. XXI, S. 288).

3-Anilino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 3-Anilino-hydrocarbostyril $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH\cdot NH\cdot C_6H_5}_{NH\cdot CO}$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Anilino-hydrocarbostyril-carbonsäure-(3)-methylester mit alkoh. Natronlauge (Conrad, Reinbach, *B.* **35**, 517). — Krystalle. F: 178°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht in heißem Eisessig sowie in konz. Salzsäure.

7-Amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 7-Amino-hydrocarbostyril $C_9H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-hydrozimtsäure mit Zinn und Salzsäure (Gabriel, Zimmermann, *B.* **12**, 602). — Nadeln oder Prismen. F: 211°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. — $C_9H_{10}ON_2 + HCl$. Nadeln. — Chloroplatinat. Gelbe Blättchen.

$H_2N\cdot$, CH_2, CH_2, NH, CO

x-Brom-7-amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, x-Brom-7-amino-hydrocarbostyril $C_9H_9ON_2Br = HNC_9H_6Br(:O)\cdot NH_2$. *B.* Neben x.x-Dibrom-7-amino-hydrocarbostyril (s. u.) aus 7-Amino-hydrocarbostyril und Brom in heißem Eisessig (G., Z., *B.* **12**, 603). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 218—219°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol.

x.x-Dibrom-7-amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, x.x-Dibrom-7-amino-hydrocarbostyril $C_9H_8ON_2Br_2 = HNC_9H_5Br_2(:O)\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 179° (G., Z., *B.* **12**, 603). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol.

2. *Aminoderivate des 5-Methyl-oxindols* C_9H_9ON (Bd. XXI, S. 291).

3-p-Toluidino-5-methyl-oxindol $C_{16}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Dichloressigsäure mit 4 Mol p-Toluidin (Duisberg, *B.* **18**, 191; vgl. Bayer & Co., D. R. P. 27979; *Frdl.* **1**, 149; P. J. Meyer, *B.* **16**, 2262; D. R. P. 25136; *Frdl.* **1**, 148). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 166—167° (D.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, schwer in Wasser (D.). Löslich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe (D.). Die alkoh. Lösung schmeckt beißend (D.). — Beim Einleiten von Luft in die alkoh. Lösung entsteht 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) (Bd. XXI, S. 510) (D.; B. & Co.). Reduziert ammoniakalisch-alkoholische Silber-Lösung unter Spiegelbildung (D.). Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 5-Methyl-indol und p-Toluidin; auch bei der Einw. von Natriumamalgam wird p-Toluidin abgespalten (D.). — $C_{16}H_{16}ON_2 + HCl$. Krystallpulver. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in konz. Salzsäure (D.).

$CH_3\cdot$, $CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, NH, CO

1-Acetyl-3-[acetyl-p-toluidino]-5-methyl-oxindol $C_{20}H_{20}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3\langle{}^{CH[N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3]}_{N(CO\cdot CH_3)}\rangle CO$. *B.* Aus 3-p-Toluidino-5-methyl-oxindol und siedendem Acetanhydrid in Wasserstoff-Atmosphäre (Duisberg, *B.* **18**, 193). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und in Natronlauge.

3-p-Tolylnitrosamino-5-methyl-oxindol oder 1-Nitroso-3-p-toluidino-5-methyl-oxindol $C_{16}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_3\langle{}^{CH[N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_3]}_{NH}\rangle CO$ oder

$CH_3\cdot C_6H_3\langle{}^{CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}_{N(NO)}\rangle CO$. *B.* Aus 3-p-Toluidino-5-methyl-oxindol und Kaliumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Duisberg, *B.* **18**, 193). — Hellgelbe Nadeln (aus

Alkohol). Schmilzt oberhalb 220° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Ligroin und Benzol, leichter in Alkohol, Äther und Chloroform. — Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{11}ON$.

1. *Aminoderivat des 2-Oxo-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins* $C_{10}H_{11}ON$.

7-Amino-2-oxo-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 7-Amino-3-methyl-hydrocarbostyril $C_{10}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-[2-Nitro-4-amino-phenyl]-isobuttersäure bei 2-stdg. Kochen mit Schwefelammonium-Lösung (EDELEANU, *Soc.* 53, 560). — Nadeln (aus Wasser). F: 216°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin.

$H_2N \cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH \cdot CH_3\\ NH - CO\end{matrix}$

2. *Aminoderivat des 2-Oxo-4-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins* $C_{10}H_{11}ON$.

1-Oxy-7-amino-2-oxo-4-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1-Oxy-7-amino-4-methyl-hydrocarbostyril $C_{10}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von β-[2.4-Dinitro-phenyl]-buttersäure mit Schwefelammonium bei 55—60° (SCHROETER, *B.* 40, 1597). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 177°. Löslich in Säuren und Alkalien.

$H_2N \cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH(CH_3) \cdot CH_2\\ N(OH) - CO\end{matrix}$

3. *Aminoderivat des 4.6-Dimethyl-oxindols* $C_{10}H_{11}ON$.

3-[symm.-m-Xylidino]-4.6-dimethyl-oxindol $C_{18}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol symm. m-Xylidin und 1 Mol dichloressigsaurem Kalium bei Gegenwart von Natriumacetat in heißem Wasser (HELLER, *A.* 358, 367). — Nadeln (aus Äthylenbromid). F: 250°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Jod in Eisessig 4.6-Dimethyl-isatin.

$(CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ NH - CO\end{matrix}$

4. *Aminoderivate des 5.7-Dimethyl-oxindols* $C_{10}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 294).

3-[asymm.-m-Xylidino]-5.7-dimethyl-oxindol $C_{18}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol dichloressigsaurem Kalium und 2 Mol asymm. m-Xylidin bei Gegenwart von Natriumacetat in heißem Wasser (HELLER, *A.* 358, 363). — Nadeln (aus Toluol). F: ca. 234°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure. — Färbt sich rasch an der Luft. Die alkoh. Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung unter Spiegelbildung. Gibt mit Brom in kaltem Eisessig 3-Brom-3-[asymm.-m-xylidino]-5.7-dimethyl-oxindol (Bd. XXI, S. 516), das beim Erhitzen der Reaktions-Lösung in 5.7-Dimethyl-isatin übergeht.

$(CH_3)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ NH - CO\end{matrix}$

4. Aminoderivat des 4-Methyl-2-phenyl-pyrrolidons-(5) $C_{11}H_{13}ON$.

4-Methylamino-1.4-dimethyl-2-phenyl-pyrrolidon-(5) $C_{13}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix}(CH_3 \cdot NH)(CH_3)C - CH_2\\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Umsetzung von Benzalaceton mit 33%iger wäßr. Methylamin-Lösung, Behandlung der entstandenen Lösung von Methylamino-benzylaceton mit Kaliumcyanid und Methylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol bei 60° und Verseifung des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (KOHN, *M.* 29, 507). — Sehr zähe Flüssigkeit. Kp_{13}: 181°. Leicht löslich in Wasser. Gibt an der Luft ein Carbamat.

5. Aminoderivate des 2.2-Dimethyl-6-phenyl-piperidons-(4) $C_{13}H_{17}ON$ (Bd. XXI, S. 299).

2.2-Dimethyl-6-[3-amino-phenyl]-piperidon-(4), m-Amino-benzaldiacetonamin $C_{13}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix}H_2C \cdot CO \cdot CH_2\\ H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von m-Nitro-benzaldiacetonamin (Bd. XXI, S. 300) mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure (ANTRICK, *A.* 227, 378). — Gelbliches, dickflüssiges Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Ligroin. — Oxalat $C_{13}H_{18}ON_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle. F: 113° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

2.2-Dimethyl-6-[4-amino-phenyl]-piperidon-(4), p-Amino-benzaldiacetonamin $C_{13}H_{18}ON_2 = \frac{H_2C\cdot CO\cdot CH_2}{H_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ANTRICK, *A.* **227**, 380). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und heißem Wasser. — Oxalat $C_{13}H_{18}ON_2 + C_2H_2O_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen C_8H_5ON.

1. ***Aminoderivat des 3-Oxo-7-aza-indens***[1]) C_8H_5ON (Bd. XXI, S. 301).

2-Chlor-1-anilino-3-oxo-7-aza-inden[1]) $C_{14}H_9ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Chlor-3-phenylimino-1-oxo-4-aza-hydrinden, Bd. XXI, S. 431.

CO, CCl, N, C, NH·C₆H₅ [Strukturformel]

2. ***Aminoderivate des 3-Oxo-indolenins*** C_8H_5ON (Bd. XXI, S. 301).

2-Anilino-3-oxo-indolenin $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\frac{CO}{N}>C\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Isatin-α-anil, Bd. XXI, S. 439.

2-Toluidino-3-oxo-indolenine $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\frac{CO}{N}>C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ sind desmotrop mit Isatin-α-tolylimiden, Bd. XXI, S. 440.

2-[4-Dimethylamino-anilino]-3-oxo-indolenin $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_4<\frac{CO}{N}>C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Isatin-α-[4-dimethylamino-anil], Bd. XXI, S. 440.

5.7-Dibrom-2-äthylamino-3-oxo-indolenin $C_{10}H_8ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5.7-Dibrom-isatin-äthylimid-(2), Bd. XXI, S. 455.

Br, CO, N=C·NH·C₂H₅, Br [Strukturformel]

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_9H_7ON.

1. ***Aminoderivat des 6-Oxo-5.6-dihydro-chinolins*** C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 303).

5.5.7-Trichlor-8-anilino-6-oxo-5.6-dihydro-chinolin $C_{15}H_9ON_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5.5.7-Trichlor-8-phenylimino-6-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin, Bd. XXI, S. 507.

OC, CCl₂, ClC, C, N, C₆H₅·NH [Strukturformel]

2. ***Aminoderivate des Chinolons-(2)*** C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 304).

5-Amino-chinolon-(2) (5-Amino-carbostyril) $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Amino-2-oxy-chinolin, S. 500.

H₂N, CH=CH, NH, CO [Strukturformel]

1-Methyl-5-amino-chinolon-(2), 1-Methyl-5-amino-carbostyril $C_{10}H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_3<\frac{CH=\!=CH}{N(CH_3)\cdot CO}$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-5-nitro-chinolon-(2) mit Schwefelammonium (DECKER, ENGLER, *B.* **42**, 1736). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 213°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{10}ON_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 221°.

1-Äthyl-5-amino-chinolon-(2), 1-Äthyl-5-amino-carbostyril $C_{11}H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_3<\frac{CH=\!=CH}{N(C_2H_5)\cdot CO}$. *B.* Durch Reduktion von 1-Äthyl-5-nitro-chinolon-(2) mit Schwefelammonium (D., E., *B.* **42**, 1737). — Blättchen (aus Benzol), Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 177—178°. — $C_{11}H_{12}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 235° (Zers.).

---

[1]) Über den Gebrauch des Präfixes „Aza" vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

1-Methyl-5-acetamino-chinolon-(2), 1-Methyl-5-acetamino-carbostyril $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ N(CH_3)\cdot CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-5-amino-chinolon-(2) beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig (D., E., *B.* **42**, 1737). — Gelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 237°.

6-Amino-chinolon-(2) (6-Amino-carbostyril) $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Amino-2-oxy-chinolin, S. 500.

1-Methyl-6-amino-chinolon-(2), 1-Methyl-6-amino-carbostyril $C_{10}H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ N(CH_3)\cdot CO\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-6-nitro-chinolon-(2) mit Schwefelammonium in Alkohol (DECKER, ENGLER, *B.* **36**, 1173). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). Riecht charakteristisch. F: 165°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in anderen Lösungsmitteln. — Saures Hydrochlorid. Schwach rötliche Nadeln. F: 277°. Sehr leicht löslich.

1-Methyl-6-acetamino-chinolon-(2), 1-Methyl-6-acetamino-carbostyril $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ N(CH_3)\cdot CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-6-amino-chinolon-(2) und Acetanhydrid (D., E., *B.* **36**, 1174). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 278—281°.

7-Amino-chinolon-(2) (7-Amino-carbostyril) $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 7-Amino-2-oxy-chinolin, S. 500.

1-Methyl-7-amino-chinolon-(2), 1-Methyl-7-amino-carbostyril $C_{10}H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ N(CH_3)\cdot CO\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-7-nitro-chinolon-(2) mit Schwefelammonium (DECKER, ENGLER, *B.* **42**, 1738). — Nadeln (durch Sublimation), wasserhaltige Krystalle (aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak). F: 185°. — $C_{10}H_{10}ON_2 + HCl + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. F: 244° (Zers.).

1-Methyl-7-acetamino-chinolon-(2), 1-Methyl-7-acetamino-carbostyril $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ N(CH_3)\cdot CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-7-amino-chinolon-(2) und Acetanhydrid in siedendem Eisessig (D., E., *B.* **42**, 1739). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser oder verd. Alkohol), Prismen (aus Benzol). F: 211°. Die wasserhaltigen Krystalle geben schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab.

1-Methyl-8-amino-chinolon-(2), 1-Methyl-8-amino-carbostyril $C_{10}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-8-nitro-chinolon-(2) mit Schwefelammonium (D., E., *B.* **42**, 1738). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 180°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Oxydiert sich an der Luft leicht unter Dunkelfärbung.

1-Methyl-8-formamino-chinolon-(2), 1-Methyl-8-formamino-carbostyril $C_{11}H_{10}O_2N_2 = OHC\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ N(CH_3)\cdot CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-8-amino-chinolon-(2) und konz. Ameisensäure auf dem Wasserbad (D., E., *B.* **42**, 1738). — Wasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 88°, gibt bei 120° das Krystallwasser ab, wird wieder fest und zersetzt sich bei 185—190°, ohne zu schmelzen.

1-Methyl-8-acetamino-chinolon-(2), 1-Methyl-8-acetamino-carbostyril $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ N(CH_3)\cdot CO\end{smallmatrix}$. Krystalle. F: 174° (D., E., *B.* **42**, 1738). Löslich in Alkohol und Benzol.

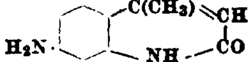
3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_9ON$.

1. *Aminoderivat des 2-Methyl-chinolons-(4)* $C_{10}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 314).

3-Amino-2-methyl-chinolon-(4), 3-Amino-chinaldon $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot NH_2\\ NH\cdot C\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 3-Amino-4-oxy-2-methyl-chinolin, S. 503.

2. *Aminoderivat des 4-Methyl-chinolons-(2)* $C_{10}H_{9}ON$ (Bd. XXI, S. 314).

7-Amino-4-methyl-chinolon-(2), 7-Amino-lepidon $C_{10}H_{10}ON_{2}$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 7-Amino-2-oxy-4-methyl-chinolin, S. 504.



4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$.

1. *Aminoderivat des 4.6-Dimethyl-chinolons-(2)* $C_{11}H_{11}ON$.

7-Amino-4.6-dimethyl-chinolon-(2) $C_{11}H_{12}ON_{2}$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 7-Amino-2-oxy-4.6-dimethyl-chinolin, S. 504.

CH₃·, H₂N·, C(CH₃) ⋚ CH, NH — CO

2. *Aminoderivate des 2-Methyl-3-acetyl-indols* $C_{11}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 317).

2-Methyl-3-aminoacetyl-indol, α-Methyl-β-glycyl-indol $C_{11}H_{12}ON_{2}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Methyl-β-hippuryl-indol (s. u.) mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Rohr auf 100° (E. Fischer, Kaas, *B.* **39**, 1277). — Krystalle (aus Wasser). F: 176° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, schwer in heißem Benzol und Toluol. Leicht löslich in verd. Säuren. — Sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel. Färbt sich in feuchtem Zustand, namentlich in Gegenwart von Ammoniak, an der Luft rot und nimmt den Geruch des 2-Methyl-indols an. Die wäßr. Lösung gibt mit Fehlingscher Lösung einen dunkelblauen Niederschlag.

C·CO·CH₂·NH₂, NH — C·CH₃

2-Methyl-3-benzaminoacetyl-indol, α-Methyl-β-hippuryl-indol $C_{18}H_{16}O_{2}N_{2}$ = $C_6H_4 < \frac{C \text{---} CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5}{NH \text{---} C \cdot CH_3}$. *B.* Aus 2-Methyl-indol und Hippurylchlorid bei Gegenwart von Magnesiumoxyd in Benzol bei 60—70° (F., K., *B.* **39**, 1277). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 269° (korr.; Zers.). Löslich in ca. 30 Tln. Eisessig von 100°, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff α-Methyl-β-glycyl-indol und eine gelbe, bei 190° schmelzende Substanz.

5. Aminoderivat des 4-Methyl-3-äthyl-chinolons-(2) $C_{12}H_{13}ON$.

7-Amino-4-methyl-3-äthyl-chinolon-(2) $C_{12}H_{14}ON_{2}$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 7-Amino-2-oxy-4-methyl-3-äthyl-chinolin, S. 505.

H₂N·, C(CH₃) ⋚ C·C₂H₅, NH — CO

f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON$.

1. Aminoderivat des 2-Phenyl-4-äthyliden-Δ^2-pyrrolons-(5) $C_{12}H_{11}ON$.

1.2-Diphenyl-4-[α-anilino-äthyliden]-Δ^2-pyrrolon-(5) $C_{24}H_{20}ON_{2}$ = $CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5):C \text{---} CH$ / $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 1.2-Diphenyl-4-[α-phenylimino-äthyl]-Δ^2-pyrrolon-(5), Bd. XXI, S. 522.

2. Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_{19}H_{25}ON$.

α.β.γ-**Tribrom-*η*-oxo-*γ*-brommethyl-*δ*-[*β*-dimethylamino-äthyl]-*η*-[chinolyl-(4)]-heptan oder *α.β*-Dibrom-*η*-oxo-*γ*-dimethylaminomethyl-*δ*-[*α.β*-dibrom-äthyl]-*η*-[chinolyl-(4)]-heptan** $C_{21}H_{26}ON_{2}Br_{4}$, **Formel I oder II, des-Dimethylcinchotoxin-tetrabromid.** *B.* Das Dihydrobromid entsteht aus salzsaurem des-Dimethylcinchotoxin (S. 525) und Brom in Chloroform (Comanducci, d'Onghia, *Boll. chim. farm.* **48**, 752; *C.* **1909 II**, 2086). — $C_{21}H_{26}ON_{2}Br_{4} + 2HBr$. Ziemlich hygroskopisch. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion. — $C_{21}H_{26}ON_{2}Br_{4} + 2HCl + 2AuCl_{3}$.

I. CO·CH₂·CH₂·CH[CH₂·CH₂·N(CH₃)₂]·CBr(CH₂Br)·CHBr·CH₂Br (am Chinolyl-(4), N)

II. CO·CH₂·CH₂·CH(CHBr·CH₂Br)·CH[CH₂·N(CH₃)₂]·CHBr·CH₂Br (am Chinolyl-(4), N)

Gelbrotes Pulver. F: 85°. — $C_{21}H_{24}ON_2Br_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbes Krystallpulver. F: 230°. — Hydrobromid-Pikrat $C_{21}H_{24}ON_2Br_4 + HBr + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. F: 143—145°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$.

1. Aminoderivate des Naphthostyrils $C_{11}H_7ON$ (Bd. XXI, S. 328).

Lactam der 5.8-Diamino-naphthoesäure-(1), Aminonaphthostyril $C_{11}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5.8-Dinitronaphthoesäure-(1) (Bd. IX, S. 654) (Ekstrand, *J. pr.* [2] **38**, 269) oder von Nitronaphthostyril (Bd. XXI, S. 330) (E., *J. pr.* [2] **38**, 181) mit Zinn und Salzsäure. — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 239—240°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Kupferchlorür in salzsaurer Lösung Chlornaphthostyril (Bd. XXI, S. 329). — $C_{11}H_8ON_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 290°.

HN—CO
H₂N

Lactam der 8-Amino-5-acetamino-naphthoesäure-(1), Acetaminonaphthostyril $C_{13}H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5\langle{}^{NH}_{CO}$. *B.* Durch Reduktion von 8-Nitro-5-acetamino-naphthoesäure-(1) mit Ferrosulfat und Ammoniak und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (Ekstrand, *Öf. Sv.* **1889**, 617). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 280°.

Nitroacetaminonaphthostyril $C_{13}H_9O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_4(NO_2)\langle{}^{NH}_{CO}$. *B.* Beim Erwärmen von Acetaminonaphthostyril mit Salpetersäure (D: 1,42) (Ekstrand, *Öf. Sv.* **1889**, 618). — Goldgelbe Nadeln. F: 250° (Zers.).

2. Aminoderivat des 3-Benzoyl-pyridins $C_{12}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 331).

2-Amino-3-benzoyl-pyridin $C_{12}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von 3-Benzoyl-picolinsäure-amid mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung (Kirpal, *M.* **27**, 375). — Krystalle (aus Wasser). F: 145°.

·CO·C₆H₅
N ·NH₂

h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{12}H_7ON$.

1. *Aminoderivat des 3-Oxo-6.7-benzo-indolenins* $C_{12}H_7ON$.

2-Anilino-3-oxo-6.7-benzo-indolenin $C_{18}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6.7-Benzo-isatin-anil-(2), Bd. XXI, S. 524.

CO
N=C·NH·C₆H₅

2. *Aminoderivat des 3-Oxo-4.5-benzo-indolenins* $C_{12}H_7ON$.

2-Anilino-3-oxo-4.5-benzo-indolenin $C_{18}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4.5-Benzo-isatin-anil-(2), Bd. XXI, S. 525.

CO
N=C·NH·C₆H₅

2. Aminoderivate des Acridons $C_{13}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 335).

1-Amino-acridon $C_{13}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 1-Nitro-acridon mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol (Ullmann, *A.* **355**, 333). Durch Erhitzen von 3'-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf 100° (U.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 285°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig. Die alkoh. Lösung fluoresciert nach Zusatz von Salzsäure grün; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blaugrün.

NH₂
CO
NH

2-Amino-acridon $C_{13}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf 100° (Ullmann, *A.* **355**, 335). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 298°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol, leicht in siedendem Alkohol und siedendem Aceton mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Die blaßgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blaugrün.

4-Amino-acridon $C_{13}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-acridon mit Natriumsulfid in siedendem Alkohol (Ullmann, *A.* **355**, 329). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 355° (Zers.) (U.). Sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Alkohol, Äther und Benzol, sehr leicht in Eisessig, Anilin und Nitrobenzol in der Siedehitze (U.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol 4-Amino-acridin (U., Maag, *B.* **40**, 2522). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe und blauer Fluorescenz (U.).

2.4-Diamino-acridon $C_{13}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (Jourdan, *B.* **18**, 1450). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 222—223°; zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, leichter in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol. — Einw. von konz. Schwefelsäure: J. — $C_{13}H_{11}ON_3 + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

7-Chlor-2.4-diamino-acridon $C_{13}H_{10}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-2'.4'-dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (Jourdan, *B.* **18**, 1452). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 230°; zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Fast unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und kaltem Wasser.

3.6-Diamino-acridon $C_{13}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.4.2'.4'-Tetranitro-benzophenon mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Alkohol (Schöpff, *B.* **27**, 2318). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 350°. Sehr schwer löslich oder unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Essigester, löslich in Alkohol mit blauvioletter Fluorescenz, sehr leicht löslich in Phenol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Leicht löslich in Säuren mit grüner Fluorescenz. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol 3.6-Diamino-acridin. — $C_{13}H_{11}ON_3 + HCl + 4H_2O$. Gelbliche Nadeln. Löslich in Wasser mit gelber Farbe und bläulichgrüner Fluorescenz. — $2C_{13}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene mikroskopische Nadeln.

3. Aminoderivat des 4-Methyl-7.8-benzo-chinolons-(2) $C_{14}H_{11}ON$.

6'-Amino-4-methyl-[benzo-1'.2':7.8-chinolon-(2)] [1]) $C_{14}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6'-Amino-2-oxy-4-methyl-[benzo-1'.2':7.8-chinolin], S. 506.

4. Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_{19}H_{21}ON$.

η-Oxo-δ-[β-dimethylamino-äthyl]-γ-methylen-η-[chinolyl-(4)]-α-heptylen oder **η-Oxo-γ-dimethylaminomethyl-δ-vinyl-η-[chinolyl-(4)]-α-heptylen** $C_{21}H_{26}ON_2$, Formel I oder II, **des-Dimethylcinchotoxin** („Dimethylcinchonin"). *B.* Beim Kochen von Methylcinchotoxinjodmethylat (Syst. No. 3571) mit starker Kalilauge (Freund, Rosenstein, *A.* **277**, 280). — Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff; leicht löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalien (F., R.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in kalter schwefelsaurer Lösung

I. $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot C(:CH_2) \cdot CH:CH_2$

II. $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH:CH_2) \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CH:CH_2$

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Dimethylcinchotenin (S. 558) und Ameisensäure (COMANDUCCI, D'ONGHIA, *C.* 1909 II, 2085). Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure erhält man Cinchoninsäure (F., R., *A.* 277, 288). Gibt mit Brom in Chloroform des-Dimethylcinchotoxin-tetrabromid (S. 523) (C., D'O.). — Physiologische Wirkung: ROSENSTEIN, *C. r.* 130, 753.

Salze: FREUND, ROSENSTEIN, *A.* 277, 281. — $C_{21}H_{28}ON_2+HCl$. Krystalle (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). Schmeckt bitter und adstringierend. F: 124—125°. Löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$: +5,4° (ca. 0,5n-Salzsäure; c = 10). — $C_{21}H_{28}ON_2+HBr$. Blättchen (aus Äther + Alkohol), Tafeln (aus Wasser). F: 120°. — $C_{21}H_{28}ON_2+HI$. Krystalle (aus Alkohol). F: 74°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{21}H_{28}ON_2+HCl+ZnCl_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 220°. — $C_{21}H_{28}ON_2+HCl+HgCl_2$. Platten (aus verd. Alkohol). F: 222°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{28}ON_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Gelber krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{21}H_{28}ON_2+2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. Löslich in heißem Alkohol und siedendem Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

Phenylhydrazon $C_{27}H_{34}N_4 = NC_9H_6\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_{14}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus des-Dimethylcinchotoxin-hydrochlorid und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (COMANDUCCI, D'ONGHIA, *Boll. chim. farm.* 48, 752; *C.* 1909 II, 2086). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 101—103°.

Hydroxymethylat $C_{22}H_{30}O_2N_2 = NC_9H_6\cdot CO\cdot C_9H_{14}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus des-Dimethylcinchotoxin und überschüssigem Methyljodid in Äther (FREUND, ROSENSTEIN, *A.* 277, 286). — Das Chlorid gibt beim Kochen mit Natronlauge η-Oxo-δ-vinyl-γ-methylen-η-[chinolyl-(4)]-α-heptylen (Bd. XXI, S. 353) und Trimethylamin. — Jodid $C_{22}H_{29}ON_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 175—177°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther.

Hydroxyäthylat $C_{23}H_{32}O_2N_2 = NC_9H_6\cdot CO\cdot C_9H_{14}\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{23}H_{31}ON_2\cdot I$. *B.* Aus des-Dimethylcinchotoxin und Äthyljodid in Äther (F., R., *A.* 277, 286). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

Hydroxybenzylat $C_{28}H_{34}O_2N_2 = NC_9H_6\cdot CO\cdot C_9H_{14}\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. — Chlorid $C_{28}H_{33}ON_2\cdot Cl$. *B.* Aus des-Dimethylcinchotoxin und Benzylchlorid in Äther (F., R., *A.* 277, 287). Wasserhaltige Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{15}H_{11}ON$.

1. *Aminoderivat des 3-Phenyl-isochinolons-(1)* $C_{15}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 349).

4-Amino-3-phenyl-isochinolon-(1), (4-Amino-3-phenyl-isocarbostyril) $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2):C\cdot C_6H_5}{CO\text{———}NH}$ ist desmotrop mit 4-Amino-1-oxy-3-phenyl-isochinolin, S. 507.

2. *Aminoderivate des 2-Benzal-indoxyls* $C_{15}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 349).

2-[4-Amino-benzal]-indoxyl, 4-Amino-benzaldehyd-indogenid[1]) $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. Rotbraune Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (NOELTING, *C.* 1903 I, 34). — Färbt Seide und tannierte Baumwolle lachsfarben.

2-[4-Dimethylamino-benzal]-indoxyl, 4-Dimethylamino-benzaldehyd-indogenid[1]) $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. Rotbraune Nadeln. F: 226—227° (N., *C.* 1903 I, 34). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt Seide und tannierte Baumwolle rot.

[1]) Zur Bezeichnung „Indogenid" vgl. BAEYER, *B.* 16, 2204.

3. ***Aminoderivate des 3-Benzal-oxindols*** $C_{15}H_{11}ON$ (Bd. XXI, S. 349).

3-[2-Amino-benzal]-oxindol, 2-Amino-benzaldehyd-isoindogenid[1]) $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C=CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2}{NH}>CO$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-α-[2-nitro-phenyl]-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *B.* **39**, 3121). — Gelbe Platten (aus verd. Alkohol). F: 233—234° (korr.). — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Behandeln mit Kupferpulver das Lactam der 8-Amino-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. XXI, S. 354).

3-[4-Dimethylamino-benzal]-oxindol, 4-Dimethylamino-benzaldehyd-isoindogenid[1]) $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C=CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}{NH}>CO$. *B.* Aus Oxindol und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Gegenwart von etwas Piperidin in siedendem Alkohol (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133; *Bl.* [4] **5**, 1037). — Orangegelbe Nadeln. F: 194—195°. Löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe. — Färbt Wolle und Seide gelb.

2. Aminoderivat des 4-Methyl-6-phenyl-chinolons-(2) $C_{16}H_{13}ON$.

4-Methyl-6-[4-amino-phenyl]-chinolon-(2), 6-[4-Amino-phenyl]-lepidon $C_{16}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-4-methyl-6-[4-amino-phenyl]-chinolin, S. 508.

$H_2N\cdot C_6H_4\cdot$ — C(CH₃)=CH — NH — CO

k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$.

7-Amino-2.3-benzo-acridon $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-[4-Amino-anilino]-naphthoesäure-(2) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 24). — Roter Niederschlag. Schmilzt nicht bis 380°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

$H_2N\cdot$ — CO — NH

l) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$.

1. Aminoderivate des 3-Oxo-9-phenyl-3.10-dihydro-acridins bezw. des 9-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-9.10-dihydro-acridins $C_{19}H_{13}ON$.

10-Methyl-3-oxo-9-[4-amino-phenyl]-3.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{16}ON_2$, Formel I, bezw. desmotrope Formen. Vgl. bei 10-Methyl-3-oxy-9-[4-amino-phenyl]-acridiniumhydroxyd (Chrysophenol-hydroxymethylat), S. 510.

I. NH_2; C; N; CH_3; :O II. NH_2; C; N; CH_3; :NH III. NH; C; N; CH_3; $\cdot NH_2$

10-Methyl-3-imino-9-[4-amino-phenyl]-3.10-dihydro-acridin bezw. 10-Methyl-3-amino-9-[4-imino-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}N_3$, Formel II bezw. III. Vgl. bei 10-Methyl-3-amino-9-[4-amino-phenyl]-acridiniumhydroxyd (Chrysanilin-hydroxymethylat), S. 491.

2. Aminoderivate des 3.3-Diphenyl-oxindols $C_{20}H_{15}ON$.

3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol, Dimethylanilinisatin $C_{24}H_{25}ON_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2}{NH}>CO$. *B.* Aus Isatin und Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid (BAEYER, LAZARUS, *B.* **18**, 2642) oder Aluminiumchlorid (HALLER, GUYOT, *C. r.* **144**,

[1]) Zur Bezeichnung „Isoindogenid" vgl. CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 835; WAHL, BAGARD, *Bl.* [4] **5**, 1035.

950) auf dem Wasserbad. — Prismen (aus Alkohol). F: 234° (B., L.; H., G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin; leicht löslich in verd. Säuren (B., L.). — Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure das essigsaure Farbsalz des 2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-4-oxy-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 822) (DANAILA, *C. r.* **149**, 794).

1-Acetyl-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol, Acetyl-dimethylanilin-isatin $C_{26}H_{27}O_2N_3$ = C_6H_4<$C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, $N(CO \cdot CH_3)$>CO. *B.* Aus 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol, Acetanhydrid und Natriumacetat (DANAILA, *C. r.* **149**, 794). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 179—180°.

3. Aminoderivate des 3-Oxo-2.7-dimethyl-9-phenyl-3.10-dihydro-acridins $C_{21}H_{17}ON$.

6-Amino-3-imino-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin $C_{22}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel (R = H). Vgl. bei 3.6-Diamino-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd, S. 493.

[Formel: C_6H_5; CH_3; CH_3; R·NH; :NH; N; CH_3]

6-Acetamino-3-imino-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin $C_{24}H_{23}ON_3$, s. obenstehende Formel (R = $CH_3 \cdot CO$). Vgl. bei 3-Amino-6-acetamino-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd, S. 494.

m) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

2-p-Toluidino-7-methyl-1(CO).9-benzoylen-acridin, 4-p-Toluidino-14-methyl-cöramidonin $C_{28}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon mit 70%iger Schwefelsäure auf 140—150° (BAYER & Co., D. R. P. 126444; *C.* **1902** I, 78; *Frdl.* **6**, 420). — Dunkelrote Krystalle mit grünem Metallglanz (aus Pyridin). Löslich in Pyridin mit orangeroter, in Eisessig oder konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

[Formel: :O; CH_3; $NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; N]

3-Brom-2-amino-7-methyl-1(CO).9-benzoylen-acridin, 3-Brom-4-amino-14-methyl-cöramidonin $C_{21}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-1-amino-4-p-toluidino-anthrachinon mit 70%iger Schwefelsäure auf 150° bis 160° (B. & Co., D. R. P. 126444; *C.* **1902** I, 78; *Frdl.* **6**, 421). — Dunkelstahlblaue Prismen oder braunrote Blättchen (aus Pyridin). Die Lösung in Pyridin ist orangegelb, die Lösungen in Eisessig und konz. Schwefelsäure sind orange.

[Formel: :O; CH_3; NH_2; Br; N]

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_4H_5O_2N$.

1. ***Aminoderivate des 2.4-Dioxo-pyrrolidins*** $C_4H_5O_2N$ (Bd. XXI, S. 369).

1-Phenyl-3-anilino-2.4-dioxo-pyrrolidin $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = OC——$CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ / $H_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XII, S. 471.

3-Benzamino-2.4-dioxo-pyrrolidin $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = OC——$CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ / $H_2C \cdot NH \cdot CO$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. IX, S. 231.

1-Benzoyl-3-benzamino-2.4-dioxo-pyrrolidin $C_{18}H_{14}O_4N_2$ = OC——$CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ / $H_2C \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. IX, S. 231.

2. *Aminoderivate des Bernsteinsäureimids* $C_4H_5O_2N$ (Bd. XXI, S. 369).

Methylaminobernsteinsäure-imid, [N-Methyl-asparaginsäure]-imid $C_5H_8O_2N_2$ = H_2C——$CH\cdot NH\cdot CH_3$ / $OC\cdot NH\cdot CO$. Die von Körner, Menozzi, *G.* **19**, 427 so formulierte Verbindung ist jetzt als 1.4-Dimethyl-3.6-dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5)-diamid $C_{10}H_{16}O_4N_4$ = $CH_3\cdot N<^{CO\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)}_{CH(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO}>N\cdot CH_3$ in Syst. No. 3699 eingeordnet.

Inakt. Anilinobernsteinsäure-imid, inakt. [N-Phenyl-asparaginsäure]-imid $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = H_2C——$CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NH\cdot CO$. *B.* Beim Erhitzen von Brombernsteinsäure-imid (Bd. XXI, S. 381) mit überschüssigem Anilin auf 100° (Kusserow, *A.* **252**, 161). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in siedendem Wasser, in Äther und Benzol. Reagiert sauer. Löslich in Mineralsäuren, schwieriger in Alkalien. — Spaltet beim Behandeln mit konz. Salzsäure oder Eindampfen mit verd. Salzsäure Anilin ab. Beim Behandeln mit nitrosen Gasen in Alkohol oder mit Kaliumnitrit in Eisessig entsteht inakt. [N-Nitroso-N-phenyl-asparaginsäure]-imid (S. 530). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhält man inakt. [N-Phenyl-N-acetyl-asparaginsäure]-imid (S. 530). — $Hg(C_{10}H_9O_2N_2)_2$. Hellgelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{10}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Strahlige Masse. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Unbeständig.

Inakt. Anilinobernsteinsäure-anil, inakt. [N-Phenyl-asparaginsäure]-anil $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = H_2C——$CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$. *B.* Beim Erhitzen von dl-Brombernsteinsäure (Bd. II, S. 621) mit überschüssigem Anilin (Kusserow, *A.* **252**, 165) oder von dl-Brombernsteinsäure-diäthylester mit 3 Mol Anilin auf ca. 110° (Hell, Poliakow, *B.* **25**, 651). Beim Erhitzen von Maleinsäure mit Anilin und Wasser (Anschütz, Wirtz, *A.* **239**, 154, 155; Bischoff, Walden, *A.* **279**, 131; vgl. Perkin, *B.* **14**, 2547; Michael, *B.* **19**, 1373; *Am.* **9**, 183), von Maleinanilsäure (Bd. XII, S. 306) mit Anilin auf 100° (Tingle, Bates, *Am. Soc.* **31**, 1239), von Maleinsäureanhydrid (Bd. XVII, S. 432) mit Anilin (An., Wi., *A.* **239**, 142, 154), von Maleinanil (Bd. XXI, S. 400) mit Anilin auf 100° (An., Wi., *A.* **239**, 160). Beim Erhitzen von Fumarsäure mit Anilin auf 160—170° (Ti., Ba., *Am. Soc.* **31**, 1238) oder von Fumaranilsäure (Bd. XII, S. 305) mit Anilin auf 100° (Ti., Ba., *Am. Soc.* **31**, 1239). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211° (K.; An., Wi.). Sehr schwer löslich in Wasser, in kaltem Alkohol, in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig (K.; vgl. Bi., Wa.). — Gibt mit Kaliumnitrit in Eisessig inakt. [N-Nitroso-N-phenyl-asparaginsäure]-anil (S. 530) (K.). Wird durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° oder mit rauchender Salzsäure auf 100° in inakt. N-Phenyl-asparaginsäure und Anilin zerlegt (An., Wi.). — $C_{16}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt (van Dorp, van Haarst, *R.* **19**, 314 Anm.).

Aktives (?) Anilinobernsteinsäure-anil, aktives (?) [N-Phenyl-asparaginsäure]-anil $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = H_2C——$CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$.

a) Präparat aus Äpfelsäure. *B.* Bei der Destillation von Äpfelsäure (Bd. III, S. 419) mit Anilin (Tingle, Bates, *Am. Soc.* **31**, 1239) oder von saurem äpfelsaurem Anilin (Bd. XII, S. 119) (Anschütz, Wirtz, *A.* **239**, 140, 154) unter vermindertem Druck. Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Malanilid (Bd. XII, S. 509) in Benzol (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 130). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211° (An., Wi.), 210—212° (Bi., Wa.). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, in heißem Benzol und Eisessig, schwer in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (Bi., Wa.).

b) Präparat aus l-Asparagin. *B.* Beim Kochen von l-Asparagin (Bd. IV, S. 476) mit Anilin (Piutti, *G.* **14**, 474; P., Priv.-Mitt.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209°.

Aktives Anilinobernsteinsäure-anil, aktives [N-Phenyl-asparaginsäure]-anil $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = H_2C——$CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$. *B.* Beim Erhitzen des (aus l-Brombernsteinsäure und Anilin erhaltenen) Anilinsalzes der in saurer Lösung rechtsdrehenden N-Phenyl-asparaginsäure (Bd. XII, S. 508) auf 147—155° (Lutz, Ж. **41**, 1564; *C.* **1910** I, 908). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. $[\alpha]_D$: —10,3° (Pyridin oder Aceton; c = 1,5).

Inakt. Acetylanilinobernsteinsäure-imid, inakt. [N-Phenyl-N-acetyl-asparaginsäure]-imid $C_{12}H_{12}O_3N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. [N-Phenyl-asparaginsäure]-imid mit Essigsäureanhydrid auf 100° (Kusserow, *A.* **252**, 163). — Goldgelbe Tafeln. F: 200°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Chloroform und Benzol. Leicht löslich in Alkalien, kaum löslich in verd. Säuren. Gibt in alkoh. Lösung mit Quecksilberoxyd eine Quecksilberverbindung.

Aktives (?) Phthalimidobernsteinsäure-anil, aktives (?) Phthalylasparaginsäure-anil $C_{18}H_{12}O_4N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\cdot N(CO)_2C_6H_4\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalylasparaginsäure (Bd. XXI, S. 487) mit Anilin (Piutti, *G.* **16**, 7; P., Priv.-Mitt.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 263—264°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Spaltet bei starkem Erhitzen Phthalimid ab. Wird durch Erhitzen mit 3-Amino-benzoesäure in Phthalylasparaginsäure-[3-carboxy-anil] übergeführt.

Aktives (?) Phthalimidobernsteinsäure-[3-carboxy-anil], aktives (?) Phthalylasparaginsäure-[3-carboxy-anil] $C_{19}H_{12}O_6N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\cdot N(CO)_2C_6H_4\\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von aktivem (?) Phthalylasparaginsäure-anil mit 3-Amino-benzoesäure auf 200° (Piutti, *G.* **16**, 7; P., Priv.-Mitt.). — $AgC_{19}H_{11}O_6N_2$.

Inakt. Phenylnitrosaminobernsteinsäure-imid, inakt. [N-Nitroso-N-phenyl-asparaginsäure]-imid $C_{10}H_9O_3N_3 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_5\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{array}$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung von inakt. [N-Phenyl-asparaginsäure]-imid unter Kühlung (Kusserow, *A.* **252**, 163). Beim Behandeln von inakt. [N-Phenyl-asparaginsäure]-imid in Eisessig mit Kaliumnitrit (K.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 187° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und verd. Säuren. Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion.

Inakt. Phenylnitrosaminobernsteinsäure-anil, inakt. [N-Nitroso-N-phenyl-asparaginsäure]-anil $C_{16}H_{13}O_3N_3 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\cdot N(NO)\cdot C_6H_5\\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf inakt. [N-Phenyl-asparaginsäure]-anil in Eisessig (Kusserow, *A.* **252**, 166). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 180°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und in kalten verdünnten Säuren und Alkalien. — Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion.

2. Aminoderivate des Methylbernsteinsäure-imids $C_5H_7O_2N$ (Bd. XXI, S. 384).

α-Amino-α-methyl-bernsteinsäure-imid, β-Amino-brenzweinsäure-imid, Homoasparaginsäure-imid $C_5H_8O_2N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}C(CH_3)\cdot NH_2\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{array}$. Zur Formulierung vgl. Stosius, Philippi, *M.* **45** [1924], 458. — *B.* Beim Erhitzen von Mesaconsäurediäthylester (Bd. II, S. 766) oder Itaconsäurediäthylester (Bd. II, S. 762) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 105° (Körner, Menozzi, *R. A. L.* [5] **2** II, 369, 371, 372; *B.* **27** Ref., 122). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195°; ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol (K., M.). — Liefert beim Verseifen mit Barytwasser dl-C-Methyl-asparaginsäure (Bd. IV, S. 494) (K., M.).

β-Anilino-brenzweinsäure-imid (von Schroeter, Kirnberger, *B.* **35**, 2079 als α-Anilido-brenzweinsäure-imid bezeichnet) $C_{11}H_{12}O_2N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5\\ OC\cdot NH\cdot CO\end{array}$. *B.* Aus β-Anilino-brenzweinsäure-äthylester-amid (Bd. XII, S. 509) beim Erwärmen mit Mineralsäuren oder verd. Alkalilaugen oder bei längerem Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Ammoniak (Schiller-Wechsler, *B.* **18**, 1040; vgl. Schroeter, Kirnberger, *B.* **35**, 2079). Beim Behandeln von β-Anilino-β-cyan-buttersäure-äthylester (Bd. XII, S. 510) mit konz. Schwefelsäure ohne Kühlung (Schi.-W., *B.* **18**, 1041; Schr., K.; vgl. v. Miller, Plöchl, Strauss, *B.* **25**, 2068). — Prismen (aus Wasser). F: 167° (Schr., K.). Schwer löslich in kaltem,

leichter in heißem Wasser, in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin (SCHI.-W.). Verbindet sich mit Basen und Säuren; die Silberverbindung scheidet beim Erhitzen Silber ab (SCHI.-W.). — Geht in salzsaurer Lösung beim Behandeln mit Natriumnitrit in β-Phenylnitrosamino-brenzweinsäure-imid (S. 532) über (SCHI.-W.). Wird durch Kochen mit Kalilauge zu β-Anilino-brenzweinsäure (Bd. XII, S. 509) verseift (SCHI.-W.). Liefert beim Kochen mit Salzsäure Citraconanil (Bd. XXI, S. 407) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 145° (SCHROETER, *B.* **38**, 3186). Beim Kochen mit Kaliumhydroxyd und Methyljodid in Methanol entsteht β-Anilino-brenzweinsäure-methylimid (s. u.) (SCHI.-W.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird β-Acetylanilino-brenzweinsäure-imid (S. 532) gebildet (SCH.-W.). — $C_{11}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus konz. Salzsäure) (SCHR., K.).

β-Anilino-brenzweinsäure-methylimid $C_{12}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von β-Anilino-brenzweinsäure-imid mit Kaliumhydroxyd und Methyljodid in Methanol (SCHILLER-WECHSLER, *B.* **18**, 1043). — Prismen (aus Wasser). F: 103°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Chloroform und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in Säuren; wird aus den sauren Lösungen durch Alkali abgeschieden; durch Zusatz überschüssiger Alkalilauge erfolgt wieder Lösung. — Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure β-Phenylnitrosamino-brenzweinsäure-methylimid. Verbindet sich mit Methyljodid.

β-Anilino-brenzweinsäure-anil $C_{17}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **261**, 140. — *B.* Aus β-Anilino-brenzweinsäure (Bd. XII, S. 509) beim Erhitzen auf 170—180° (REISSERT, *B.* **21**, 1385; vgl. A., *A.* **261**, 140) oder besser mit Anilin auf 160—180° (A., *A.* **261**, 143). — Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **21**, 1386; JENSSEN, *A.* **261**, 143; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 268). F: 135° (R., *B.* **21**, 1386; A.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Benzol (R., *B.* **21**, 1387). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid β-[4-Chlor-anilino]-brenzweinsäure-[4-chlor-anil], beim Behandeln mit Brom in Chloroform β-[4-Brom-anilino]-brenzweinsäure-anil oder β-Anilino-brenzweinsäure-[4-brom-anil] (s. u.) und geringe Mengen β-[4-Brom-anilino]-brenzweinsäure-[4-brom-anil] (R., *B.* **23**, 546, 552). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht β-Anilino-brenzweinsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 560) (R., *B.* **21**, 1387). Geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° in β-Acetylanilino-brenzweinsäure-anil (S. 532) über (A.).

β-[4-Chlor-anilino]-brenzweinsäure-[4-chlor-anil] $C_{17}H_{14}O_2N_2Cl_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4Cl \\ OC\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **261**, 138. — *B.* Beim Erhitzen von β-Anilino-brenzweinsäure-anil mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid (REISSERT, *B.* **23**, 552). — Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 138°; leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig (R.). — Geht beim Kochen mit Natronlauge in β-[4-Chlor-anilino]-brenzweinsäure-mono-[4-chlor-anilid] (Bd. XII, S. 618) über (R.).

β-[4-Brom-anilino]-brenzweinsäure-anil $C_{17}H_{15}O_2N_2Br = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4Br \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{matrix}$ oder **β-Anilino-brenzweinsäure-[4-brom-anil]** $C_{17}H_{15}O_2N_2Br = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, HENSEL, *A.* **248**, 273; A., *A.* **261**, 138. — *B.* Beim Behandeln von β-Anilino-brenzweinsäure-anil mit Brom in Chloroform unter Kühlung (REISSERT, *B.* **23**, 546). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141°; unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig (R.). — Gibt mit Natriumnitrit ein Nitrosoderivat (S. 532) (R.). Bei der Einw. von heißer Natronlauge entsteht β-[4-Brom-anilino]-brenzweinsäure-monoanilid oder β-Anilino-brenzweinsäure-mono-[4-brom-anilid] (Bd. XII, S. 648) (R.). — $C_{17}H_{15}O_2N_2Br + HBr + CHCl_3$. Krystalle. Verliert bei 100° das Chloroform und ist dann leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; spaltet beim Kochen mit Wasser Bromwasserstoff ab (R.).

β-[4-Brom-anilino]-brenzweinsäure-[4-brom-anil] $C_{17}H_{14}O_2N_2Br_2 = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4Br \\ OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, HENSEL, *A.* **248**, 273; A., *A.* **261**, 138. — *B.* Entsteht in geringer Menge beim Behandeln von β-Anilino-brenzweinsäure-anil mit Brom in Chloroform (REISSERT, *B.* **23**, 549). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134° (R.).

β-o-Toluidino-brenzweinsäure-imid $C_{12}H_{14}O_2N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$. *B.* Man erhitzt Acetessigsäure-äthylester-cyanhydrin (Bd. III, S. 444) in äther. Lösung mit o-Toluidin im Rohr auf 90°, trägt den entstandenen, nicht näher beschriebenen β-o-Toluidino-β-cyan-buttersäure-äthylester in konz. Schwefelsäure ein, fällt die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung mit Soda und löst das ausgeschiedene Öl in konz. Salzsäure (SCHILLER-WECHSLER, *B.* **18**, 1050). — Nadeln. F: 181°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser und Äther, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol. Verbindet sich mit Säuren und Basen.

β-Acetylanilino-brenzweinsäure-imid $C_{13}H_{14}O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Kochen von β-Anilino-brenzweinsäure-imid mit Essigsäureanhydrid (SCHILLER-WECHSLER, *B.* **18**, 1041). — Nadeln. F: 235°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

β-Acetylanilino-brenzweinsäure-anil $C_{19}H_{18}O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Kochen von β-Acetylanilino-brenzweinsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 560) mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* **261**, 150). Beim Erhitzen von β-Anilino-brenzweinsäure-anil mit Acetylchlorid im Rohr auf 100° (A., *A.* **261**, 145). — Tafeln (aus Aceton + Äther). Triklin (JENSSEN, *A.* **261**, 150). F: 168—169°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

β-Benzoylanilino-brenzweinsäure-imid $C_{18}H_{16}O_3N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von β-Anilino-brenzweinsäure-imid mit Benzoylchlorid (SCHILLER-WECHSLER, *B.* **18**, 1042). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 190°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin.

β-Phenylnitrosamino-brenzweinsäure-imid $C_{11}H_{11}O_3N_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C(CH_3)\cdot N(NO)\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf β-Anilino-brenzweinsäure-imid in salzsaurer Lösung (SCHILLER-WECHSLER, *B.* **18**, 1043). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 173°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. Schwer löslich in Säuren, leicht in Alkalien. Konz. Schwefelsäure + etwas Phenol erzeugt Rotfärbung.

β-Phenylnitrosamino-brenzweinsäure-methylimid $C_{12}H_{13}O_3N_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C(CH_3)\cdot N(NO)\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(CH_3)\cdot CO \end{array}$. *B.* Aus β-Anilino-brenzweinsäure-methylimid in salzsaurer Lösung und Natriumnitrit (SCHILLER-WECHSLER, *B.* **18**, 1044). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 147°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, heißem Chloroform und heißem Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin; unlöslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren.

β-[(4-Brom-phenyl)-nitrosamino]-brenzweinsäure-anil $C_{17}H_{14}O_3N_3Br = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C(CH_3)\cdot N(NO)\cdot C_6H_4Br \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$ oder **β-Phenylnitrosamino-brenzweinsäure-[4-brom-anil]** $C_{17}H_{14}O_3N_3Br = \begin{array}{l} H_2C\text{———}C(CH_3)\cdot N(NO)\cdot C_6H_5 \\ OC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von β-[4-Brom-anilino]-brenzweinsäure-anil oder β-Anilino-brenzweinsäure-[4-brom-anil] (S. 531) mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (REISSERT, *B.* **23**, 549). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199,5°.

α-Anilino-brenzweinsäure-anil $C_{17}H_{16}O_2N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH\cdot HC\text{———}CH\cdot CH_3 \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. *B.* Entsteht in zwei stereoisomeren Formen bei der Reduktion von α-Anilino-citraconsäure-anil (Bd. XXI, S. 557) mit Aluminiumamalgam in Äther (FICHTER, PREISWERK, *B.* **35**, 1627). — a) Höherschmelzende Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 186,5—187°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — b) Niedrigerschmelzende Form. Nadeln. F: 134°. Leichter löslich in Alkohol als die höherschmelzende Form.

α-o-Toluidino-brenzweinsäure-o-tolylimid $C_{19}H_{20}O_2N_2$ =
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot HC$——$CH\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$
. *B.* Bei der Reduktion von α-o-Toluidino-citraconsäure-o-tolylimid (Bd. XXI, S. 557) mit Aluminiumamalgam in Äther (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 301). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 144°.

α-p-Toluidino-brenzweinsäure-p-tolylimid $C_{19}H_{20}O_2N_2$ =
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot HC$——$CH\cdot CH_3$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$
. *B.* Bei der Reduktion von α-p-Toluidino-citraconsäure-p-tolylimid mit Aluminiumamalgam in Äther (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°.

3. Aminoderivat des α.α′-Dimethyl-bernsteinsäure-imids $C_6H_9O_2N$ (Bd. XXI, S. 388).

α-Amino-α.α′-dimethyl-bernsteinsäure-imid $C_6H_{10}O_2N_2$ =
$CH_3\cdot HC$——$C(CH_3)\cdot NH_2$
$OC\cdot NH\cdot CO$
. *B.* Beim Erhitzen von Pyrocinchonsäure-dimethylester oder -diäthylester (Bd. II, S. 780) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100—106° (MOLINARI, *B.* **33**, 1411, 1412). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 168°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Methanol und Äthylalkohol, fast unlöslich in Äther.

b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. Aminoderivate des Maleinsäureimids $C_4H_3O_2N$ (Bd. XXI, S. 399).

Aminomaleinsäure-imid $C_4H_4O_2N_2$ = HC═$C\cdot NH_2$ / $OC\cdot NH\cdot CO$. Derivate, die sich von der desmotropen Form H_2C——$C{:}NH$ / $OC\cdot NH\cdot CO$ (Iminobernsteinsäure-imid) ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierung Bd. XXI, S. 553—555 abgehandelt.

Methylanilinochlormaleinsäure-anil $C_{17}H_{13}O_2N_2Cl$ = ClC═$C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$.
B. Aus 1-Phenyl-3.4.5.5-tetrachlor-Δ^3-pyrrolon-(2) (Bd. XXI, S. 255) durch Erhitzen mit Methylanilin in Chloroform auf 100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* **295**, 37). Aus Dichlormaleinsäure-anil (Bd. XXI, S. 402) durch Einw. von Methylanilin in Chloroform bei 100° (A., B., *A.* **295**, 38). — Gelbbraune Krystalle (aus Aceton). F: 189—190°.

Piperidinochlormaleinsäure-p-tolylimid $C_{16}H_{17}O_2N_2Cl$ =
ClC═$C\cdot NC_5H_{10}$
$OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO$
. *B.* Aus Dichlormaleinsäure-p-tolylimid (Bd. XXI, S. 403) und Piperidin in Benzol im Rohr bei 100° (ANSCHÜTZ, GUENTHER, *A.* **295**, 49). — Gelbe Blättchen (aus Aceton). F: 130°.

Monoanil des Anilinobrommaleinsäure-anils $C_{22}H_{16}ON_3Br$ =
BrC═$C\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot N(C_6H_5)\cdot C{:}N\cdot C_6H_5$ oder BrC═$C\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot N{:}C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$. Eine Verbindung, der vielleicht eine dieser Formeln zukommt, s. Bd. XII, S. 134.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_5H_5O_2N$.

1. *Aminoderivat des Glutaconsäureimids* $C_5H_5O_2N$ (Bd. XXI, S. 406).

β-Anilino-glutaconsäure-anil $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $H_2C\cdot C(NH\cdot C_6H_5){:}CH$ / OC—$N(C_6H_5)$—CO. Diese Konstitution kommt vielleicht dem [Aceton-α.α′-dicarbonsäure]-dianil, Bd. XII, S. 534, zu.

2. *Aminoderivat des Methylmaleinsäure-imids* $C_5H_5O_2N$ (Bd. XXI, S. 406).

α′-Amino-α-methyl-maleinsäure-imid, α-Amino-citraconsäure-imid $C_5H_6O_2N_2$ =
$H_2N\cdot C$═$C\cdot CH_3$
$OC\cdot NH\cdot CO$
ist desmotrop mit α-Imino-brenzweinsäure-imid, Bd. XXI, S. 556.

3. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_6H_7O_2N$.

1. ***Aminoderivat des Äthylmaleinsäure-imids*** $C_6H_7O_2N$ (Bd. XXI, S. 412).

α'-Amino-α-äthyl-maleinsäure-imid $C_6H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot C = C\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ ist desmotrop mit α'-Imino-α-äthyl-bernsteinsäure-imid, Bd. XXI, S. 559.

2. ***Aminoderivat des Äthylidenbernsteinsäure-imids*** $C_6H_7O_2N$.

[α-Amino-äthyliden]-bernsteinsäure-imid $C_6H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C - C{:}C(NH_2)\cdot CH_3 \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ ist desmotrop mit [α-Imino-äthyl]-bernsteinsäure-imid, Bd. XXI, S. 559.

c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

H_2N, C_6H_3 ring $<^{CO}_{CO}>NH$

[3-Amino-phthalsäure]-imid $C_8H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verschmelzen von 3-Nitro-phthalsäure mit Ammoniumrhodanid bei 170—180° (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **36**, 2497). Neben überwiegenden Mengen [3-Nitro-phthalsäure]-imid beim Leiten von Ammoniak über geschmolzene 3-Nitro-phthalsäure (K., BEI., *B.* **36**, 2496). Durch Reduktion von [3-Nitro-phthalsäure]-imid mit Zinn und Salzsäure (K., BEI., *B.* **36**, 2496) oder besser mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 488). Aus dem sauren Ammoniumsalz der 3-Amino-phthalsäure durch längeres Erhitzen auf 110° oder Kochen mit Eisessig und Behandeln der Reaktionsprodukte mit Ammoniak (K., BEI., *B.* **36**, 2496). — Gelbe, schwach grünlich fluorescierende Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 256—257° (K., BEI.), 266—267° (korr.) (Bo., J.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; die Lösungen sind farblos bis gelb und zeigen je nach der Natur des Lösungsmittels grüne, blaue oder violette Fluorescenz (K., BEI., *B.* **36**, 2496; **37**, 2613; *Ph. Ch.* **50**, 351; K., *B.* **41**, 4401, 4402). — Hydrochlorid. Körnig. F: 268° (korr.; Zers.) bei raschem Erhitzen (Bo., J.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $KC_8H_5O_2N_2$. Cremefarbiger Niederschlag. Wird durch Wasser hydrolysiert (Bo., J.).

[3-Amino-phthalsäure]-anil $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot C_8H_3O_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von [3-Nitro-phthalsäure]-anil mit Eisenpulver in siedendem Eisessig (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **37**, 2611). Durch Erhitzen von 3-Amino-phthalsäure, [3-Amino-phthalsäure]-anhydrid oder [3-Amino-phthalsäure]-imid mit Anilin (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 489). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Benzol). F: 186—188° (korr.) (Bo., J.), 185—187° (K., BEI.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser; die Lösungen fluorescieren je nach Natur des Lösungsmittels grün bis blauviolett (K., BEI., *B.* **37**, 2611, 2614; K., *B.* **41**, 4401, 4402).

[3-Acetamino-phthalsäure]-imid $C_{10}H_8O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_8H_4O_2N$. *B.* Aus [3-Amino-phthalsäure]-imid und Essigsäureanhydrid (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 488). — Krystallkörner (aus Alkohol oder Essigester), Nadeln (aus Wasser). F: 242° (korr.) (B., J.). — Gibt beim Kochen mit $5^0/_0$iger Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern 2-Methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3696) (B., J.; vgl. dazu MOORE, MARRACK, PROUD, *Soc.* **119** [1921], 1787).

[3-Acetamino-phthalsäure]-anil $C_{16}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_8H_3O_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Acetamino-phthalsäure-dimethylester mit Anilin (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 489). Aus [3-Amino-phthalsäure]-anil und Acetanhydrid (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **37**, 2611). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (K., BEI.), 195,5° (korr.) (Bo., J.). Die Lösungen fluorescieren nicht (K., BEI.).

[3-Acetamino-phthalsäure]-o-tolylimid $C_{17}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_8H_3O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Acetamino-phthalsäure-dimethylester mit o-Toluidin (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 489). — Gelbliche Prismen (aus Methanol) oder Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 214—215° (korr.).

[3-Diacetylamino-phthalsäure]-imid $C_{12}H_{10}O_4N_2 = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_8H_4O_2N$. *B.* Aus [3-Amino-phthalsäure]-imid beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (B., J., *Am. Soc.* **31**, 488). — Prismen (aus Alkohol). F: 152—154° (korr.). — Wird durch siedendes Wasser teilweise in [3-Acetamino-phthalsäure]-imid übergeführt.

[3-(ω-Phenylureido)-phthalsäure]-imid $C_{15}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_8H_4O_2N$. *B.* Aus [3-Amino-phthalsäure]-imid und Phenylisocyanat (B., J., *Am. Soc.* **31**, 488). — Schuppen (aus verd. Alkohol). Sintert bei ca. 260°, schmilzt unter Dunkelfärbung bei ca. 335° (korr.).

N-Phenyl-N'.N'-[3-amino-phthalyl]-hydrazin, **β.β-[3-Amino-phthalyl]-phenylhydrazin** $C_{14}H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot C_8H_3O_2N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von [3-Amino-phthalsäure]-imid mit Phenylhydrazin (B., J., *Am. Soc.* **31**, 489). — Gelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 284—285° (korr.; Zers.). — Reagiert mit Acetanhydrid unter Bildung eines bei 223—224° (korr.) schmelzenden Produkts (gelbe Nadeln).

[4-Amino-phthalsäure]-imid $C_8H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-phthalsäure]-imid mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, RENSHAW, *Am. Soc.* **30**, 1141). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 294° (korr.). Sublimiert von 277° an. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in kaltem Wasser, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Hydrochlorid. Graue Krystalle.

[4-Amino-phthalsäure]-methylimid $C_9H_8O_2N_2 = H_2N\cdot C_8H_3O_2N\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 280—290° (B., R., *Am. Soc.* **30**, 1141). Durch Reduktion von [4-Nitro-phthalsäure]-methylimid mit Zinnchlorür und Salzsäure (B., R., *Am. Soc.* **30**, 1142). — Gelbe Krystalle (aus sehr verd. Ammoniak). F: 242—243° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Essigester, löslich in siedendem Wasser, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit Kalilauge 4-Amino-phthalsäure und Methylamin. — Hydrochlorid. Tafeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

[4-Amino-phthalsäure]-anil $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot C_8H_3O_2N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von siedendem Anilin auf 4-Amino-phthalsäure (B., R., *Am. Soc.* **30**, 1138, 1142) oder auf 4-Amino-phthalsäure-dimethylester (B., R., *Am. Soc.* **28**, 624). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 205,5° (korr.). Löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol, schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Äther und Aceton.

d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. Aminoderivate des Chinolinchinons-(5.8) $C_9H_5O_2N$ (Bd. XXI, S. 518).

7-Chlor-6-anilino-chinolinchinon-(5.8)-anil-(8) $C_{21}H_{14}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.5.7.8-Tetrachlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolin (Bd. XXI, S. 303) und überschüssigem Anilin in siedendem Alkohol (ZINCKE, *A.* **264**, 225). Aus 5.5.7-Trichlor-6-oxo-8-phenylimino-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (Bd. XXI, S. 507) und 3 Tln. Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (Z.; Z., WINZHEIMER, *A.* **290**, 334). — Dunkelgranatrote, metallglänzende Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 180° (Zers.) (Z.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol (Z.). — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 7-Chlor-6-oxy-chinolinchinon-(5.8) (Bd. XXI, S. 610) (Z.; Z., W.), beim Kochen mit verd. Natronlauge und etwas Alkohol 7-Chlor-6-oxy-chinolinchinon-(5.8)-anil-(8) (Z.).

7-Anilino-chinolinchinon-(5.8)-anil-(5) bezw. **5-Anilino-chinolinchinon-(7.8)-anil-(7)** $C_{21}H_{15}ON_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus salzsaurem 5.7.7-Trichlor-8-oxo-7.8-dihydro-chinolin (Bd. XXI, S. 303) und überschüssigem Anilin in kaltem Alkohol (HEBEBRAND, *B.* **21**, 2986). — Rote, goldglänzende Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 222°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löslich in verd. Säuren mit blauvioletter Farbe. — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure Anilin ab. — Die Salze werden durch Wasser hydrolysiert. — Hydrochlorid. Goldglänzende Nadeln. — Pikrat. Kupferfarbene Nadeln. — Acetat. Bronzefarbene Nadeln. F: 199°.

6(oder 7) - Anilino - chinolinchinon-(5.8) $C_{15}H_{10}O_2N_2$, Formel I oder II. *B.* Aus Chinolinchinon-(5.8) und Anilin in siedendem Alkohol (O. FISCHER, RENOUF, *B.* **17**, 1644). Beim Aufbewahren einer alkoh. Lösung von 5.8-Dioxy-chinolin und Anilin an der Luft (F., R., *B.* **17**, 1645). — Kupferrote Blättchen mit grünem Oberflächenglanz (aus verd. Alkohol). F: ca. 190°. Löslich in verd. Mineralsäuren mit violetter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 5.8-Dioxy-chinolin und Anilin.

I. $C_6H_5 \cdot NH$ (Formel) II. $C_6H_5 \cdot NH$ (Formel)

2. Aminoderivate des Phenylmaleinsäure-imids $C_{10}H_7O_2N$.

α'-Amino-α-phenyl-maleinsäure-imid $C_{10}H_8O_2N_2 = \begin{matrix} H_2N \cdot C & = & C \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ ist desmotrop mit α'-Imino-α-phenyl-bernsteinsäure-imid, Bd. XXI, S. 566.

α'-Piperidino-α-phenyl-maleinsäure-imid $C_{15}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} C_5H_{10}N \cdot C & = & C \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus α'-Äthoxy-α-phenyl-maleinsäure-imid (Bd. XXI, S. 611) und Piperidin (VOLHARD, HENKE, *A.* **282**, 81). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155—156,5°.

e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.

[4 - Anilino - benzol] - [indol - (2)] - indigo[1], [Diphenylamin-(4)]-[indol-(2)]-indigo[1]) $C_{20}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatinchlorid und 3-Oxy-diphenylamin in Benzol (FRIEDLAENDER, SCHULOFF, *M.* **29**, 391). — Violette Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert beim Erhitzen unter geringer Zersetzung in violetten Rhomben; der Dampf ist orangerot. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe. — Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure blau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot und wird auf Zusatz von etwas Wasser blau. Bildet eine gelbliche Hydrosulfit-Küpe.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot C \langle {CH \cdot CO \atop CH:CH} \rangle C = C \langle {CO \atop NH} \rangle C_6H_4$

f) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1'-Methyl-4-amino-anthrapyridon $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-4-[acetylmethylamino]-anthrachinon (Bd. XIV, S. 201) mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 194253; *C.* **1908** I, 1013; *Frdl.* **9**, 758; vgl. D. R. P. 192201; *C.* **1908** I, 571; *Frdl.* **9**, 732). Durch Erhitzen von 1'-Methyl-4-brom-anthrapyridon (Bd. XXI, S. 540) mit Ammoniak auf 150° unter Druck (B. & Co., D. R. P. 201904; *C.* **1908** II, 1307; *Frdl.* **9**, 736). — Grünschimmernde Blättchen. Löslich in Pyridin mit orangeroter Farbe und grünlichgelber Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und grüner Fluorescenz (B. & Co., D. R. P. 194253).

(Formel: CO, HC, N·CH₃, C, CO, NH₂)

1'-Methyl-4-methylamino-anthrapyridon $C_{18}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_{16}H_7O_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1'-Methyl-4-brom-anthrapyridon und Methylamin in Pyridin bei 120° (BAYER & Co., D. R. P. 201904; *C.* **1908** II, 1307; *Frdl.* **9**, 736). — Rote Krystalle. Löslich in Chloroform mit roter Farbe und gelber Fluorescenz. Die schwach gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von Borsäure intensiv gelbgrüne Fluorescenz an.

1'-Methyl-4-dimethylamino-anthrapyridon $C_{19}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_{16}H_7O_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1-Dimethylamino-4-[acetylmethylamino]-anthrachinon mit Natriummethylat-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 192201; *C.* **1908** I, 571; *Frdl.* **9**, 732). — Hydrochlorid. Gelbbraune Prismen. Löslich in Pyridin mit roter Farbe. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt nach Zusatz von Borsäure gelbe Fluorescenz. Färbt ungebeizte Wolle und tannierte Baumwolle violettrot.

1'-Methyl-4-p-toluidino-anthrapyridon $C_{24}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_{16}H_7O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-p-Toluidino-4-[acetylmethylamino]-anthrachinon mit Natrium-

[1]) Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, *B.* **41**, 773.

methylat-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 192201; *C*. **1908** I, 571; *Frdl.* **9**, 732). Durch Erhitzen von 1′-Methyl-4-brom-anthrapyridon mit p-Toluidin und Natriumacetat auf 160—170° (B. & Co., D. R. P. 201904; *C*. **1908** II, 1307; *Frdl.* **9**, 736). Beim Kochen von 1′-Methyl-4-methoxy-anthrapyridon mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 201904). — Dunkelrote, bronzeglänzende Krystalle. Löslich in Pyridin und in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure kupferrot.

1′-Methyl-4-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrapyridon $C_{31}H_{18}O_4N_2$, Formel I. *B.* Aus 1′-Methyl-4-brom-anthrapyridon und 1-Amino-anthrachinon bei Gegenwart von Kupferchlorid und Natriumacetat in siedendem Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 194253; *C*. **1908** I, 1013; *Frdl.* **9**, 758). — Dunkelbraune Prismen. Löslich in heißem Chinolin mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit violetter, auf Zusatz von Borsäure in ein schmutziges Blau übergehender Farbe.

1′-Methyl-4-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrapyridon $C_{31}H_{18}O_4N_2$, Formel II. *B.* Aus 1′-Methyl-4-brom-anthrapyridon und 2-Amino-anthrachinon oder aus 1′-Methyl-4-amino-anthrapyridon und 2-Chlor-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 194253; *C*. **1908** I, 1013; *Frdl.* **9**, 758). — Braunes Krystallpulver. Löslich in heißem Chinolin mit carminroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit violetter, auf Zusatz von Borsäure in Kupferrot übergehender Farbe. — Ist ein roter Küpenfarbstoff (Algolrot BTK; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1261).

1′-Methyl-4-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrapyridon $C_{31}H_{18}O_5N_2$, Formel III. *B.* Aus 1′-Methyl-4-brom-anthrapyridon und 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 194253; *C*. **1908** I, 1013; *Frdl.* **9**, 758). — Dunkelblaues Krystallpulver. Löslich in heißem Chinolin mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer, auf Zusatz von Borsäure in Grün übergehender Farbe.

Bis-[1′-methyl-anthrapyridonyl-(4)]-amin $C_{34}H_{21}O_4N_3$, Formel IV. *B.* Aus 1′-Methyl-4-amino-anthrapyridon und 1′-Methyl-4-brom-anthrapyridon bei Gegenwart von Kupferchlorid und Natriumacetat in siedendem Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 194253; *C*. **1908** I, 1013; *Frdl.* **9**, 758). — Dunkelviolette Nadeln. Löslich in heißem Chinolin mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner, bei Zusatz von Borsäure in Grün übergehender Farbe.

1′-Methyl-5-amino-anthrapyridon $C_{17}H_{12}O_2N_2$, Formel V. *B.* Aus 1-Amino-5-[acetylmethylamino]-anthrachinon durch Einw. von Alkalien (BAYER & Co., D. R. P. 194253; *C*. **1908** I, 1013; *Frdl.* **9**, 758). — Braune Krystalle. Löslich in Pyridin mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe.

1′-Methyl-5-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrapyridon $C_{31}H_{18}O_4N_2$, Formel VI. *B.* Aus 1′-Methyl-5-amino-anthrapyridon und 2-Chlor-anthrachinon bei Gegenwart von Kupferchlorid und Natriumacetat in siedendem Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 194253; *C*. **1908** I, 1013; *Frdl.* **9**, 758). — Braune Krystalle. Die Lösung in heißem Chinolin ist orange, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Borsäure blau.

g) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

[4-Acetamino-naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo [1]) $C_{20}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Acetamino-naphthol-(1) und Isatin-α-anil in heißem Acetanhydrid (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, *M.* **30**, 277). — Wird durch Natronlauge zersetzt.

CO—C=C<CO—, NH— ; C=CH ; NH·CO·CH₃

[5-Acetamino-naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo [1]) $C_{20}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-naphthol-(1) und Isatin-α-anil in heißem Acetanhydrid (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, *M.* **30**, 276). — Kupferglänzende Nadeln (aus Eisessig). Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig und Solventnaphtha mit blauer Farbe. — Wird durch Natronlauge zersetzt.

CO—C=C<CO—, NH— ; CH=CH ; CH₃·CO·NH

3. Aminoderivate der Tetraoxo-Verbindungen.

5-Amino-2.3.4.6-tetraoxo-piperidin (?) $C_5H_4O_4N_2$ = $\begin{matrix} H_2N\cdot HC\cdot CO\cdot CO \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{matrix}$ (?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2.3.4.6-tetraoxo-piperidin (?) (Bd. XXI, S. 571) mit Zinkstaub und Essigsäure (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* **65**, 833). — Gelbe Rhomboeder mit $2H_2O$ (aus verd. Salzsäure). Löslich in Alkalien mit tief violettroter Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet.

G. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

1-Phenyl-4-anilino-3-oxy-Δ²-pyrrolon-(5) $C_{16}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot HC\text{———}C\cdot OH \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH \end{matrix}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XII, S. 471.

1-Benzoyl-4-benzamino-3-oxy-Δ²-pyrrolon-(5)-hydrat, 1-Benzoyl-4-benzamino-3.5.5-trioxy-Δ²-pyrrolin $C_{18}H_{16}O_5N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot HC\text{———}C\cdot OH \\ (HO)_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH \end{matrix}$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. IX, S. 231.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

3-Amino-2-[4-methoxy-phenyl]-Δ²-pyrrolon-(4) $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} OC\text{———}C\cdot NH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Amino-4-oxy-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrol, S. 514.

c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

4.7-Dichlor-3-oxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalimidin $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel, s. bei 3.6-Dichlor-2-[4-dimethyl-amino-benzoyl]-benzamid, Bd. XIV, S. 663.

Cl ; CO>NH ; C(OH)[C₆H₄·N(CH₃)₂] ; Cl

[1]) Zur Nomenklatur der Indigoide vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, *B.* **41**, 773.

d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.

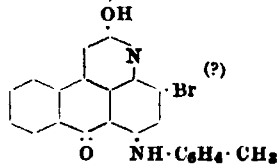
3-Oxo-2-[4-anilino-2-oxy-phenyl]-indolenin $C_{20}H_{14}O_2N_2$, Formel I. Als desmotrope Form hiervon kann vielleicht der indigoide Farbstoff der Formel II (S. 536) angesehen werden.

I. $C_6H_4<{}^{CO}_{N}\gg C-C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$

II. $C_6H_4<{}^{CO}_{NH}>C:C<{}^{CO\cdot CH}_{CH:CH}>C\cdot NH\cdot C_6H_5$

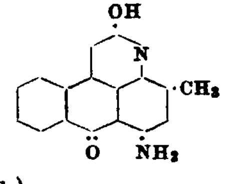
e) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1. Aminoderivat des Anthrapyridons $C_{16}H_9O_2N$ (Bd. XXI, S. 596).



2-Brom-4-p-toluidino-anthrapyridon (?) $C_{23}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dibrom-anthrapyridon (Bd. XXI, S. 597) mit p-Toluidin auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 201904; *C.* **1908** II, 1307; *Frdl.* **9**, 736). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Löst sich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. Aminoderivate des 2-Methyl-anthrapyridons $C_{17}H_{11}O_2N$ (Bd. XXI, S. 597).



4-Amino-2-methyl-anthrapyridon $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Chlor-2-methyl-anthrapyridon durch Erhitzen mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak unter Druck (BASF, D. R. P. 217395; *C.* **1910** I, 395; *Frdl.* **9**, 772). Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-acetamino-2-methyl-anthrachinon mit Ammoniak unter Druck (BASF). — Roter Küpenfarbstoff. — Liefert beim Erhitzen mit 2-Chlor-anthrachinon, Nitrobenzol, wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorür 4-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-2-methyl-anthrapyridon (s. u.).

4-p-Toluidino-2-methyl-anthrapyridon $C_{24}H_{18}O_2N_2 = NC_{17}H_9(:O)(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2-methyl-anthrapyridon mit p-Toluidin und wasserfreiem Natriumacetat (BASF, D. R. P. 205095; *C.* **1909** I, 483; *Frdl.* **9**, 739). — Rotbraune Krystalle. — Beim Sulfurieren mit Schwefelsäuremonohydrat bei 40—50° entsteht ein roter Wollfarbstoff.

4-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-2-methyl-anthrapyridon $C_{31}H_{18}O_4N_2 = NC_{17}H_9(:O)(OH)\cdot NH\cdot C_6H_3<{}^{CO}_{CO}>C_6H_4$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-methyl-anthrapyridon (Bd. XXI, S. 598) mit 2-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Natriumacetat und Wasser auf 230—240° oder in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und Chinolin auf Siedetemperatur (BASF, D. R. P. 217396; *C.* **1910** I, 396; *Frdl.* **9**, 772). Beim Erhitzen von 4-Amino-2-methyl-anthrapyridon (s. o.) mit 2-Chlor-anthrachinon, Nitrobenzol, wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorür (BASF, D. R. P. 217395; *C.* **1910** I, 395; *Frdl.* **9**, 772). — Krystalle (aus hochsiedenden Lösungsmitteln oder durch Einblasen von Luft in die Lösung in alkal. Hydrosulfit-Lösung). Roter Küpenfarbstoff.

2.6-Bis-[2-methyl-anthrapyridonyl-(4)-amino]-anthrachinon $C_{48}H_{28}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Diamino-anthrachinon mit 4-Chlor-2-methyl-anthrapyridon in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat und Phenol im Druckgefäß auf 230—240° (BASF, D. R. P. 217396; *C.* **1910** I, 396; *Frdl.* **9**, 772). Beim Erhitzen von 4-Amino-2-methyl-anthrapyridon (s. o.) mit 2.6-Dichlor-anthrachinon, Nitrobenzol, wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorür (BASF, D. R. P. 217395; *C.* **1910** I, 395; *Frdl.* **9**, 772). — Roter Küpenfarbstoff.

2.7-Bis-[2-methyl-anthrapyridonyl-(4)-amino]-anthrachinon $C_{48}H_{28}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 2.7-Diamino-anthrachinon mit 4-Chlor-2-methyl-anthrapyridon in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat und Methyldiphenylamin (BASF, D. R. P. 217396; *C.* **1910** I, 396; *Frdl.* **9**, 772). — Roter Küpenfarbstoff.

f) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

1. Aminoderivate des 3-Oxo-2-[1-oxy-naphthyl-(2)]-indolenins $C_{18}H_{11}O_2N$.

3-Oxo-2-[4-acetamino-1-oxy-naphthyl-(2)]-indolenin $C_{20}H_{14}O_3N_2$, Formel I. Als desmotrope Form hiervon kann vielleicht der indigoide Farbstoff der Formel II (S. 538) angesehen werden.

I. $C_6H_4<^{CO}_{N}>C$— (HO, CH₃·CO·HN-substituiertes Naphthyl) II. $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C{=}C$ (CO, HC=C, $CH_3\cdot CO\cdot HN$)

3-Oxo-2-[5-acetamino-1-oxy-naphthyl-(2)]-indolenin $C_{20}H_{14}O_3N_2$, Formel III. Als desmotrope Form hiervon kann vielleicht der indigoide Farbstoff der Formel IV (S. 538) angesehen werden.

III. $C_6H_4<^{CO}_{N}>C$— (HO, $NH\cdot CO\cdot CH_3$) IV. $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C{=}C$ (CO, HC=CH, $NH\cdot CO\cdot CH_3$)

2. Aminoderivate des 6-Oxy-3.3-diphenyl-phthalimidins $C_{20}H_{15}O_2N$.

6-Äthoxy-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalimidin $C_{26}H_{29}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′.4″-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)-amid (Bd. XIV, S. 633) durch Oxydation mit Bleidioxyd und verd. Salzsäure in der Kälte (Fritsch, *A.* **329**, 77). — Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol + Ligroin) oder Nadeln (aus Chloroform + Benzol), die an der Luft trübe werden und zerfallen. F: 242—244°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, schwerer in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, Petroläther und Ligroin. — Wird in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub nicht reduziert, durch Bleidioxyd gelb gefärbt.

$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{CO}_{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2}>NH$

2-Methyl-6-äthoxy-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalimidin $C_{27}H_{31}O_2N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{CO}_{C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2}>N\cdot CH_3$. *B.* Aus 4′.4″-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)-methylamid durch Oxydation mit Bleidioxyd und verd. Salzsäure in der Kälte (Fritsch, *A.* **329**, 78). — Prismatische Blättchen (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und Benzin. — Wird in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub nicht reduziert, durch Bleidioxyd schwach gelb gefärbt.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

4-Amino-6.7-dimethoxy-phthalimidin $C_{10}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der Verbindung $(CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)<^{CH}_{CO}>N{-}N<^{CH}_{CO}>C_6H(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No.

(Formel: H_2N, $CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$, CH_2, CO, NH)

3638) mit Zinn und Salzsäure (BISTRZYCKI, FINK, *B.* 31, 935). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 223—224° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4-Acetamino-6.7-dimethoxy-1-acetoxy-isoindolenin (S. 514). — $C_{10}H_{12}O_3N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_3N$.

4'(oder 3')-Amino-3'(oder 4')-oxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin][1] $C_{17}H_{10}O_3N_2$, Formel I oder II, Amid des Alizarinblaus. *B.* Beim Erwärmen von 25 g Alizarinblau (Bd. XXI, S. 632) mit 25 cm³ Ammoniak (D: 0,93) auf 160° (GRAEBE, PHILIPS, *A.* **276**, 24; vgl. G., *A.* **201**, 342). — Dunkelblaue Nadeln (aus Benzol). F: 255°; schwer löslich in kaltem Benzol und Äther, sehr schwer in Alkohol; löst sich nicht in kochenden Alkalien (G.). — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Ammoniak und Alizarinblau zerlegt (G.). Beim Diazotieren und nachfolgenden Verkochen mit Alkohol erhält man 4'(oder 3')-Oxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin] (Bd. XXI, S. 618) (G., PH.).

I. [Strukturformel: O:, :O, H_2N, HO, N] II. [Strukturformel: O:, :O, HO, H_2N, N]

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

5-Amino-4.6-dioxy-2.3-dioxo-2.3-dihydro-pyridin $C_5H_4O_4N_2$ = $H_2N\cdot C:C(OH)\cdot CO$ / $HO\cdot C{=\!=}N{-\!-}CO$ ist desmotrop mit 5-Amino-2.3.4.6-tetraoxo-piperidin, S. 538.

4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

6.7-Dimethoxy-1-[6-amino-3.4-dimethoxy-benzoyl]-isochinolin, Aminopapaveraldin $C_{20}H_{20}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Nitropapaveraldin (Bd. XXI, S. 636) durch Kochen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung oder (neben 5.6-Dimethoxy-3-[6.7-dimethoxy-isochinolyl-(1)]-anthranil; Syst. No. 4540) durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure (PSCHORR, *B.* **37**, 1937). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172° (korr.). Leicht löslich außer in Wasser. Gibt mit sehr verd. Säuren intensiv rote, mit konz. Säuren gelbgrüne Lösungen, die sich auf Wasserzusatz rot färben. — Liefert bei der Diazotierung in verd. Schwefelsäure Papaveraldin-diazoniumsulfat (S. 592).

[Strukturformel: $CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$, N, $O\cdot CH_3$, CO, $O\cdot CH_3$, NH_2]

H. Amino-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_6H_5O_2N$.

1. *Aminoderivat der Pyridin-carbonsäure-(2)* $C_6H_5O_2N$ (S. 33).

3-Amino-pyridin-carbonsäure-(2), 3-Amino-picolinsäure $C_6H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Chinolinsäure-β-amid (S. 152) mit Natriumhypobromit-Lösung (KIRPAL, *M.* **29**, 228). — Krystalle (aus Wasser). F: 210° (Zers.). — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt entsteht 3-Amino-pyridin. — Kupfersalz. Graue Nadeln.

[Strukturformel: NH_2, CO_2H, N]

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. *Aminoderivate der Pyridin-carbonsäure-(3)* $C_6H_5O_2N$ (S. 38).

2-Amino-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Amino-nicotinsäure $C_6H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Chinolinsäure-α-amid (S. 151) mit Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (PHILIPS, *B.* **27**, 840; *A.* **288**, 259). — Prismen (aus Wasser). F: 310° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonaten und warmen verd. Mineralsäuren. Löst sich in konz. Schwefelsäure und alkoh. Ammoniak mit schwach blauer Fluorescenz. — Beim Schmelzen entsteht 2-Amino-pyridin (S. 428). Gibt mit Salpeterschwefelsäure 5-Nitro-2-amino-nicotinsäure. Bei Einw. von Essigsäureanhydrid bildet sich kein Acetylderivat.

Methylester $C_7H_8O_2N_2 = NC_5H_3(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-nicotinsäure und Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (KIRPAL, *M.* **21**, 962). — Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Amid $C_6H_7ON_3 = NC_5H_3(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Amino-nicotinsäure-methylester (s. o.) und konz. Ammoniak in Gegenwart von etwas Methanol (K., *M.* **21**, 962). — Nadeln (aus Wasser). F: 195°.

2-Anilino-pyridin-carbonsäure-(3)(?), 2-Anilino-nicotinsäure(?) $C_{12}H_{10}O_2N_2 = NC_5H_3(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation des Hydrojodids der Verbindung $C_{18}H_{13}N_3$ (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3812) mit Permanganat in verd. Schwefelsäure (ORTOLEVA, *R. A. L.* [5] **16** I, 876, 883; *G.* **37** II, 73, 80). — Krystalle (aus Chloroform + Benzin). F: 114—115° (Zers.) (auch 104—105° wurde beobachtet).

5(?)-Nitro-2-amino-pyridin-carbonsäure-(3), 5(?)-Nitro-2-amino-nicotinsäure $C_6H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf 2-Amino-pyridin-carbonsäure-(3) in konz. Schwefelsäure (PHILIPS, *A.* **288**, 262). — Farblose Nadeln (PH.). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwarzfärbung. Sehr schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

4-Amino-pyridin-carbonsäure-(3), 4-Amino-nicotinsäure $C_6H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cinchomeronsäure-γ-amid (S. 157) und Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (KIRPAL, *M.* **23**, 243). — Prismen (aus Wasser). — Zersetzt sich gegen 340° unter Bildung von 4-Amino-pyridin (S. 433) (K.). Verbraucht bei der Titration mit 0,1n-Kalilauge gegen Phenolphthalein weniger als 1 Mol Kalilauge; die Menge des verbrauchten Alkalis steigt mit der Temperatur (H. MEYER, *M.* **23**, 945). Liefert beim Diazotieren in konz. Schwefelsäure und Gießen der Flüssigkeit auf Eis 4-Oxy-nicotinsäure (S. 214) (K.). — $C_6H_6O_2N_2 + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 270° (K.). — $2C_6H_6O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser) (K.). — $2C_6H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 250° (K.).

Methylester $C_7H_8O_2N_2 = NC_5H_3(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Spieße (aus Wasser). F: 173° (K., *M.* **23**, 245). Leicht löslich in Alkohol und heißem Chloroform, löslich in Äther.

6-Amino-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Amino-nicotinsäure $C_6H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6—8-stündigem Erhitzen von 6-Chlor-nicotinsäure mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak auf 170° (MARCKWALD, *B.* **26**, 2188; **27**, 1319). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). Schmilzt oberhalb 300° (M.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (M.). — Zerfällt beim Erhitzen in 2-Amino-pyridin und Kohlendioxyd (M.). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure und Gießen der Lösung auf Eis 6-Oxy-nicotinsäure (M., *B.* **27**, 1323). Gibt bei Behandlung mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte 6-Nitramino-nicotinsäure, die beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in 5-Nitro-6-amino-nicotinsäure übergeht (M., *B.* **26**, 2189; **27**, 1334; vgl. RÄTH, PRANGE, *A.* **467** [1928], 2, 6). — Salze: M., *B.* **27**, 1319. — $KC_6H_5O_2N_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca(C_6H_5O_2N_2)_2$. Prismen. Sehr schwer löslich. — $C_6H_6O_2N_2 + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser; schwer löslich in Salzsäure. — $C_6H_6O_2N_2 + HNO_3$. F: 242° (Zers.) (RÄTH, PRANGE, *A.* **467** [1928], 6). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (R., PR.; vgl. M.). — $2C_6H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 248°. Sehr schwer löslich.

5-Nitro-6-amino-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Nitro-6-amino-nicotinsäure $C_6H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Amino-nicotinsäure mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte und Erwärmen der entstandenen 6-Nitramino-nicotinsäure mit konz. Schwefelsäure auf 100° (MARCKWALD, *B.* **26**, 2189; **27**, 1334; vgl. RÄTH, PRANGE, *A.* **467** [1928], 2, 7). — Gelbe mikroskopische Nadeln (aus verd. Mineralsäuren). F: ca. 280° (M., *B.* **27**, 1334), 296—301° (RÄTH, PRANGE,

A. **467**, 8). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (M., *B.* **27**, 1334). Schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln; ziemlich leicht löslich in starken Säuren (M., *B.* **27**, 1334). — Liefert beim Diazotieren in konz. Schwefelsäure und Gießen der Flüssigkeit auf Eis 5-Nitro-6-oxy-nicotinsäure (S. 216) (M., *B.* **27**, 1335). — $NaC_6H_4O_4N_3$. Gelbe Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol (M., *B.* **27**, 1334). — $KC_6H_4O_4N_3$. Rotgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol (M., *B.* **27**, 1334). — $Ba(C_6H_4O_4N_3)_2$. Gelbe mikroskopische Blättchen. Sehr schwer löslich (M., *B.* **27**, 1335).

5.6-Diamino-pyridin-carbonsäure-(3), 5.6-Diamino-nicotinsäure $C_6H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-6-amino-nicotinsäure (S. 542) mit Ammoniumsulfid oder besser mit Zinn und Salzsäure (Marckwald, *B.* **27**, 1336). — Krystalle mit 1 H_2O (aus sehr verd. Essigsäure). Schmilzt noch nicht bei 300°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit die Verbindung $C_6H_4O_2N_4$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4173). — $C_6H_7O_2N_3 + HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_6H_7O_2N_3 + H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — Pikrat $C_6H_7O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich gegen 245°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich.

3. *Aminoderivate der Pyridin-carbonsäure-(4)* $C_6H_5O_2N$ (S. 45).

6-Chlor-2-amino-pyridin-carbonsäure-(4), 6-Chlor-2-amino-isonicotinsäure $C_6H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(4) mit wäßr. Ammoniak auf 200° oder beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Säure mit Kaliumcyanid-Lösung auf 200—210° (Sell, Dootson, *Soc.* **71**, 1075). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, Aceton und Alkohol mit blauer Fluorescenz, die durch Säuren aufgehoben wird (S., D., *Soc.* **71**, 1076). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 210—220° 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-pyridin (S., D., *Soc.* **77**, 236).

3-Amino-pyridin-carbonsäure-(4), 3-Amino-isonicotinsäure $C_6H_6O_2N_2$, Formel I. *B.* Bei Einw. von Brom und Kalilauge auf Cinchomeronsäure-diamid (S. 157), neben einer Verbindung $C_7H_5O_2N_3$ der Formel II (Syst. No. 3888) (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 2844, 3847; vgl. Blumenfeld, *M.* **16**, 702). Aus Cinchomeronsäure-β-amid (S. 157) (Kirpal, *M.* **23**, 935) oder Cinchomeronsäure-imid (Syst. No. 3591) (G., C., *B.* **35**, 2832) beim Erwärmen mit alkal. Brom-Lösung. Beim Erhitzen der Verbindung $C_7H_5O_2N_3$ (Formel II) mit konz. Salzsäure auf 180—190° (B., *M.* **16**, 715; vgl. G., C., *B.* **35**, 2845). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 306° und 310°; ist sublimierbar (G., C., *B.* **35**, 2833). Löslich in siedendem Wasser und Alkohol (B., *M.* **16**, 704). Leicht löslich in Säuren und Basen (G., C., *B.* **35**, 2833). Verbraucht bei der Titration mit 0,1n-Kalilauge gegen Phenolphthalein genau 1 Mol Kalilauge (H. Meyer, *M.* **23**, 944). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder besser beim Destillieren mit Kalk entsteht 3-Amino-pyridin (B., *M.* **16**, 707; G., C., *B.* **35**, 2833). Liefert bei Behandlung mit Natriumnitrit in sehr verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung 3-Oxy-isonicotinsäure (S. 217) (K.). Gibt beim Erhitzen mit Formamid auf 170° eine Verbindung $C_7H_5ON_3$ (Formel III; Syst. No. 3876), beim Erhitzen mit Harnstoff auf 170° die Verbindung $C_7H_5O_2N_3$ (Formel II) (G., C., *B.* **35**, 2836). — $C_6H_6O_2N_2 + HCl$. Monoklin prismatisch (Heberdey, *M.* **16**, 704; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 688). F: 238° bis 240° (Zers.) (B.), 244—245° (Zers.) (G., C., *B.* **35**, 2833). — $C_6H_6O_2N_2 + HNO_3$. Gelbliche Nadeln. F: 182—184° (B., *M.* **16**, 706), 196—197° (Zers.) (G., C., *B.* **35**, 2833). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — $2C_6H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Triklin pinakoidale Prismen (Heberdey, *M.* **16**, 706; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 689). Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen (B.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (B.).

Methylester $C_7H_8O_2N_2 = NC_5H_3(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 86—87° (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 2834). Leicht löslich in den üblichen Mitteln. Krystallisiert aus lauwarmem Wasser in Nadeln mit 1 H_2O die, rasch erhitzt, bei ca. 50° schmelzen, bei langsamem Erhitzen zunächst wasserfrei werden und dann bei 86—87° schmelzen. — Goldsalz. Gelbe Nadeln.

3-Carboxymethylamino-pyridin-carbonsäure-(4), N-[4-Carboxy-pyridyl-(3)]-glycin $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von 3-Amino-pyridin-carbonsäure-(4) mit Chloressigsäure und Soda in Wasser (G., C., *B.* **35**, 2834). — Hellgelbe Nadeln mit

1 H_2O (aus Wasser). F: ca. 160° (unter Aufschäumen). — $AgC_8H_7O_4N_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ba(C_8H_7O_4N_2)_2 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

2.6-Dianilino-pyridin-carbonsäure-(4), 2.6-Dianilino-isonicotinsäure $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Anilid (s. u.) durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Wasser oder durch Kochen mit konz. Salzsäure und Eisessig (BITTNER, *B.* **35**, 2934). Eine weitere Bildung s. beim Anilid. — Hellgelbe mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Löst sich langsam in verd. Soda-Lösung.

CO_2H; $C_6H_5 \cdot NH \cdot$ ⟨N⟩ $\cdot NH \cdot C_6H_5$

Methylester $C_{19}H_{17}O_2N_3 = NC_5H_2(NH \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (B., *B.* **35**, 2934).

Anilid $C_{24}H_{20}ON_4 = NC_5H_2(NH \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-isonicotinsäure mit 4—5 Tln. Anilin, neben der freien Säure (s. o.) (B., *B.* **35**, 2933). — Grüne Blätter (aus Alkohol). F: 140—141°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_9O_2N$.

1. *Aminoderivate der 2.4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)* $C_8H_9O_2N$ (S. 51).

6-Amino-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, α'-Amino-β-cyan-α.γ-lutidin $C_8H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Acetylchlorid auf Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und Behandeln der entstandenen Verbindung mit Wasser (HOLTZWART, *J. pr.* [2] **39**, 236; vgl. v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 515; *C.* **1908** II, 593). Aus Diacetonitril beim Kochen mit Äthylenbromid oder beim Behandeln einer Lösung in Alkohol + Benzol mit Chlorwasserstoff und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser und Ammoniak oder bei Einw. von Chlorameisensäureester oder Phosgen und Erhitzen der Reaktionsprodukte mit Kalilauge (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 86, 88). Beim Erhitzen von Diacetonitril mit Zinkchloridammoniak (MOIR, *Soc.* **81**, 111). Aus 6-Chlor-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180° (v. M., *J. pr.* [2] **78**, 518). — Nadeln (aus Wasser). F: 222—223° (H.). Sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leichter in Alkohol (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 87). — Gibt mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril (S. 219) (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 89; **78**, 517; *C.* **1908** II, 593). — $2C_8H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Prismen (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 87).

CH_3; $\cdot CN$; $H_2N \cdot$ ⟨N⟩ $\cdot CH_3$

Acetylderivat $C_{10}H_{11}ON_3 = NC_5H(CH_3)_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. Krystalle (aus Alkohol) F: 250°; schwer löslich in Alkohol (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 87).

6-Ureido-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril(?), [4.6-Dimethyl-5-cyan-pyridyl-(2)]-harnstoff(?) $C_9H_{10}ON_4 = NC_5H(CH_3)_2(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CN(?)$. *B.* Beim Erwärmen von Diacetonitril mit wäßr. Cyanamid-Lösung (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 92; vgl. MOIR, *Soc.* **81**, 112). — Nadeln. F: ca. 145° (Zers.) (v. M.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Ammoniak und 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyridon-(6)(?) (S. 219) (v. M.).

2. *Aminoderivate der 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)* $C_8H_9O_2N$ (S. 52).

4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 4-Anilino-2.6-dimethyl-nicotinsäure, γ-Anilino-α.α'-lutidin-β-carbonsäure $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben ihrem Äthylester beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit 2 Mol Anilin (MICHAELIS, *A.* **366**, 354). Der Äthylester wird am besten durch Erwärmen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Anilin gewonnen; man verseift den Ester durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (M.). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser schon beim Aufbewahren an der Luft. F: 244°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin. — $AgC_{14}H_{13}O_2N_2$. Amorphes Pulver.

$NH \cdot C_6H_5$; $\cdot CO_2H$; $CH_3 \cdot$ ⟨N⟩ $\cdot CH_3$

Äthylester $C_{16}H_{18}O_2N_2 = NC_5H(CH_3)_2(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln mit 1 H_2O. F: 80° (M., *A.* **366**, 353). Verliert im Vakuum über Schwefelsäure das Krystallwasser und wird flüssig. Kp_{18}: 164°. Ist mit Wasserdampf etwas flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Das Hydrojodid zerfällt beim Erhitzen im Vakuum in 4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin, Äthyljodid und Kohlendioxyd. — $C_{16}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

— $C_{16}H_{18}O_2N_2+HI$. Nadeln (aus Wasser). F: 187°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{16}H_{18}O_2N_2+2HCl+PtCl_4$. Rote Blättchen (aus HCl-haltigem Wasser). F: 194° (Zers.).

4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylat, 4-Anilino-2.6-dimethyl-nicotinsäure-hydroxymethylat $C_{15}H_{18}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_5H(CH_3)_2(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. — Salze vgl. unter Anil der 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3), S. 302.

4-[3-Carboxy-anilino]-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{14}O_4N_2 = NC_5H(CH_3)_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (MICHAELIS, *A.* **366**, 372). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Verliert bei 105° das Krystallwasser. F: 234°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_2N$.

β-Amino-β-[α-pyridyl]-acrylsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2N_2 = NC_5H_4\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit β-Imino-β-[α-pyridyl]-propionsäure-äthylester, S. 305.

c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. Aminoderivat der Indol-carbonsäure-(2) oder der Indol-carbonsäure-(3) $C_9H_7O_2N$ (S. 61 bezw. S. 65).

1-Methyl-3-amino-indol-carbonsäure-(2) oder 1-Methyl-2-amino-indol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_2N_2$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus der Verbindung der Formel III oder IV (Syst. No. 4566) und 5%iger Natronlauge bei 50—60° (REIF, *B.* **42**, 3044). — Nadeln (aus Aceton). F: 65—69° (korr.; Zers.) bei langsamem Erhitzen. Leicht

I. II. III. IV.

löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform, Benzol, Äther und Petroläther. — Sehr unbeständig. Färbt sich an der Luft rasch gelb. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine dunkelblaue Färbung. Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol ein rotes Additionsprodukt.

2. Aminoderivate der 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_9O_2N$ (S. 67).

6-Amino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester mit Zinnchlorür, Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol (REISSERT, HELLER, *B.* **37**, 4369, 4375). Aus [α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[α-(2.4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylester (Bd. XIV, S. 657) beim Erhitzen auf 230—240° (R., H.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Leicht löslich in stark verd. Salzsäure. — Gibt beim Behandeln mit starker Schwefelsäure 6-Amino-2-methyl-indol. Durch Diazotieren, Reduktion und Behandeln des entstandenen Hydrazins mit Kupfersulfat-Lösung erhält man 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester. — $C_{12}H_{14}O_2N_2+HCl$. Blättchen (aus Alkohol oder verd. Salzsäure). — $2C_{12}H_{14}O_2N_2+2HCl+SnCl_2$. Hellgelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Salzsäure.

6-Acetamino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester(?) $C_{14}H_{16}O_3N_2 = HNC_8H_3(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$(?). *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und siedendem Acetanhydrid (R., H., *B.* **37**, 4376). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Sublimiert unzersetzt bei 340°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit 90%iger Schwefelsäure auf 40° 6-Acetamino-2-methyl-indol(?).

3. Aminoderivate der β-[Indolyl-(3)]-propionsäure $C_{11}H_{11}O_2N$ (S. 69).

α-Amino-β-[indolyl-(3)]-propionsäure, β-[β-Indolyl]-alanin, Tryptophan (Proteinochromogen) $C_{11}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

a) *In Wasser linksdrehendes Tryptophan, l-Tryptophan*[1]) $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = $HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ELLINGER, FLAMAND, *B.* **40**, 3029; *H.* **55**, 12.

Vorkommen und Bildung.

l-Tryptophan findet sich in Keimpflanzen von Lupinus albus und Vicia sativa (SCHULZE, WINTERSTEIN, *H.* **45**, 57, 58). — l-Tryptophan entsteht bei der enzymatischen Hydrolyse zahlreicher pflanzlicher und tierischer Eiweißstoffe. Es findet sich unter den Produkten der tryptischen Verdauung von Hordein (OSBORNE, CLAPP, *C.* **1907** II, 1799), von Gliadin aus Weizen (ABDERHALDEN, SAMUELY, *H.* **44**, 282; vgl. O., CL., *C.* **1907** I, 485) und aus Roggen (O., CL., *C.* **1908** I, 1189), von alkalilöslichem Protein aus Mais (O., CL., *C.* **1908** I, 1188), von verschiedenen Leguminosen-Proteinen (Legumin, Phaseolin, Glycinin, Vicilin, Vignin, Legumelin, Conglutin) (O., CL., *C.* **1908** I, 50, 1187; O., HEYL, *C.* **1908** II, 1188, 1368, 1937; A., HERRICK, *H.* **45**, 480), von Amandin (aus Mandeln) (O., CL., *C.* **1908** I, 1188), von Edestin verschiedener Herkunft (A., *H.* **37**, 503; A., ROSTOSKI, *H.* **44**, 273), von pflanzlichen Globulinen verschiedener Herkunft (A., TERUUCHI, *H.* **45**, 477; O., CL., *C.* **1908** I, 50) und von Excelsin (aus der Paranuß) (O., CL., *C.* **1907** II, 1799). l-Tryptophan entsteht außerdem bei der tryptischen Verdauung von Casein (HOPKINS, COLE, *J. Physiology* **27** [1901], 420; **29** [1903], 451; *C.* **1903** II, 1011), von Fibrin (NEUBERG, POPOWSKY, *Bio. Z.* **2**, 368), von Oxyhämoglobin und von krystallisiertem Serumalbumin aus Pferdeblut (A., *H.* **37**, 491, 497), von Eieralbumin (HO., CO., *J. Physiology* **27** [1901], 418; LEVENE, BEATTY, *Bio. Z.* **4**, 301; O., JONES, LEAVENWORTH, *C.* **1909** II, 39) und von Vitellin (O., J., *C.* **1909** I, 1766), ferner bei der tryptischen Verdauung der koagulierbaren Eiweißstoffe aus Rinder-Colostrum (WINTERSTEIN, STRICKLER, *H.* **47**, 66), des Hühnerfleischs (O., HEYL, *C.* **1908** II, 1368), des Muskelfleischs vom Heilbutt (Hippoglossus vulgaris) (O., HEYL, *C.* **1909** I, 92) und des Muskelfleischs der Muschel (Pectens irradians) (O., J., *C.* **1909** I, 1770). Bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen (z. B. Serumprotein, Eieralbumin) mit verd. Schwefelsäure wird Tryptophan in bedeutend geringerer Ausbeute erhalten als bei der tryptischen Verdauung (HO., CO., *J. Physiology* **27** [1901], 426). Im Zein aus Mais (O., HARRIS, *Am. Soc.* **25**, 853; O., CL., *C.* **1908** I, 1188) und im Leim (HO., CO., *J. Physiology* **29** [1903], 456; vgl. a. NENCKI, *B.* **7**, 1598; MALY, *M.* **10**, 26; JEANNERET, *J. pr.* [2] **15**, 353; WEYL, *H.* **1**, 339; ROHDE, *H.* **44**, 167) ist Tryptophan nicht enthalten. Ältere Angaben über die durch Farbreaktionen mit Chlorwasser oder Bromwasser nachgewiesene Bildung von Tryptophan bei der tryptischen Verdauung und bei der Fäulnis von Eiweißstoffen: F. TIEDEMANN, L. GMELIN, Die Verdauung, Bd. I [Heidelberg-Leipzig 1826], S. 277, 358, 379; BERNARD [1856], zit. bei NEUBERG, POPOWSKY, *Bio. Z.* **2**, 358; KRUCKENBERG [1884], zit. bei NEUB., P., *Bio. Z.* **2**, 359; KÜHNE, CHITTENDEN, *Z. B.* **20**, 46; NEUMEISTER, *Z. B.* **26**, 329 Anm. 3; STADELMANN, *Z. B.* **26**, 499; NENCKI, *B.* **28**, 560; BEITLER, *B.* **31**, 1605; WINTERNITZ, *H.* **16**, 460; KURAJEFF, *H.* **26**, 503, 511; KLUG, *C.* **1901** II, 646; ERDMANN, WINTERNITZ, *C.* **1903** II, 135. — Zusammenstellung von Angaben über das Vorkommen von Tryptophan als Bestandteil von Proteinen: F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596, 598; ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 703; Bd. IX [1915], S. 148; Bd. XI [1924], S. 184; Bd. XII [1930], S. 693; vgl. a. OSBORNE, HARRIS, *Am. Soc.* **25**, 853.

Darstellung.

Man behandelt Casein in verd. Soda-Lösung unter Zusatz von Natriumfluorid und Chloroform oder Thymol oder Toluol bei 35° mit Trypsin, bis die bei Zusatz von Bromwasser auftretende Rotviolettfärbung ihre größte Stärke erreicht hat, fällt in schwefelsaurer Lösung mit Quecksilbersulfat, filtriert, wäscht den Niederschlag mit verd. Schwefelsäure, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr die MILLONsche Reaktion zeigt, zerlegt den Niederschlag nach Zusatz von Barytwasser bis zur alkal. Reaktion mit Schwefelwasserstoff, fällt nochmals mit Quecksilbersulfat und zerlegt wieder mit Schwefelwasserstoff; die so erhaltene Lösung befreit man mit Bariumhydroxyd von Schwefelsäure, dampft unter Zusatz von etwas Alkohol unter vermindertem Druck ein und krystallisiert das ausgeschiedene Tryptophan unter Zusatz von Tierkohle aus verd. Alkohol um; Ausbeute 5—10 g aus 1 kg Casein (HOPKINS, COLE, *J. Physiology* **27** [1901], 420; **29** [1903], 453; ABDERHALDEN, KEMPE, *H.* **52**, 208; A., *B.* **42**, 2333; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 313). Nach DAKIN (*Biochem. J.* **12** [1918], 302) nimmt man die Quecksilbersulfat-Fällung und Zerlegung des Niederschlages nur einmal vor und extrahiert die erhaltene Lösung mit Butylalkohol (vgl. Organic Syntheses **10** [New York 1930], S. 100).

---

[1]) Wurde früher auch als d-Tryptophan bezeichnet; zur Bezeichnung l-Tryptophan vgl. H. FISCHER, *H.* **55**, 76; ABDERHALDEN, BAUMANN, *H.* **55**, 415; *B.* **41**, 2858.

Physikalische Eigenschaften.

Tafeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 252° (Zers.) (HOPKINS, COLE, *J. Physiology* **27** [1901], 423), 264—266° (Zers.) bei langsamem Erhitzen (ELLINGER, FLAMAND, *B.* **40**, 3033; *H.* **55**, 21), 265—267° (Zers.) (H. FISCHER, *H.* **55**, 74), 273° (NEUBERG, POPOWSKY, *Bio. Z.* **2**, 368), 289° (korr.) bei raschem Erhitzen (ABDERHALDEN, KEMPE, *H.* **52**, 211; A., BAUMANN, *H.* **55**, 415). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser mit deutlich saurer Reaktion, schwer in absolutem, leichter in wäßrigem Alkohol (H., C.); in reinem Zustand sehr schwer löslich in Wasser (N., P.); unlöslich in Chloroform (ROHDE, *H.* **44**, 168). l-Tryptophan ist in wäßr. Lösung linksdrehend; die spezifische Drehung schwankt zwischen —30° und —40° (F., *H.* **55**, 75; A., B., *H.* **55**, 414). $[\alpha]_D^{20}$: + 6,1° (1n-Natronlauge; p = 11), + 6,3° (0,5n-Natronlauge; p = 2,6) (A., K., *H.* **52**, 210); $[\alpha]_D$: + 5,7° (1n-Natronlauge; c = 2) (F.), $[\alpha]_D$: —13,6° (wäßr. Lösung des Hydrochlorids; c = 3) (F.); $[\alpha]_D^{20}$: + 1,3° (1n-Salzsäure; p = 6,2) (A., K.; vgl. F.).

Chemisches und biochemisches Verhalten.

l-Tryptophan wird beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf 170° racemisiert (NEUBERG, *Bio. Z.* **6**, 281). Nach ABDERHALDEN, BAUMANN (*H.* **55**, 413) wirkt Pyridin sehr stark racemisierend (vgl. dagegen ELLINGER, MATSUOKA, *H.* **91** [1914], 47). Tryptophan gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid-Lösung auf dem Wasserbad β-Indolaldehyd (HOPKINS, COLE, *J. Physiology* **29** [1903], 464; *C.* **1903** II, 1012; E., *B.* **39**, 2516, 2518) und HARMAN (Syst. No. 3486) (Ho., C.; vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115** [1919], 967). Über die Einw. von Ozon vgl. HARRIES, LANGHELD, *H.* **51**, 381. Tryptophan gibt mit Bromwasser eine rotviolette Färbung (Ho., C., *J. Physiology* **27** [1901], 423); hierbei entstehen eine rote Verbindung $C_{11}H_{11}O_2N_2Br$ (amorph; zersetzt sich zwischen 270° und 280°; löslich in Äther; mit roter Farbe löslich in Alkalien) und eine gelbe Verbindung $C_{11}H_{11}O_2N_2Br_3$ oder $C_{11}H_9O_2N_2Br_3$ (amorph; beginnt bei 75° sich zu zersetzen; unlöslich in Äther) (NEU., POPOWSKY, *Bio. Z.* **2**, 369; NEU., *Bio. Z.* **6**, 278; vgl. LEVENE, ROUILLER, *Bio. Z.* **4**, 322); auf analoge Weise erhält man bei der Einw. von Chlorwasser, ebenfalls unter Rotviolettfärbung, eine rote Verbindung $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl$ (amorph; zersetzt sich bei ca. 280°) und eine gelbe Verbindung $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl_3$ oder $C_{11}H_9O_2N_2Cl_3$ (zersetzt sich bei ca. 100°) (NEU., P.; NEU.). Ältere Angaben über diese Farbreaktion s. S. 546; vgl. a. STADELMANN, *Z. B.* **26**, 500, 516; NENCKI, *B.* **28**, 564; BEITLER, *B.* **31**, 1606, 1609; KURAJEFF, *H.* **26**, 506; KLUG, *C.* **1901** II, 646. Einw. von Jod in alkalischer oder sodaalkalischer Lösung: RODHE, *H.* **44**, 168; NEU., *Bio. Z.* **6**, 277. Tryptophan gibt bei der Kalischmelze Skatol, Oxalsäure, Glyoxylsäure und Ammoniak (HOPKINS, COLE, *J. Physiology* **29** [1903], 463; *C.* **1903** II, 1012).

Tryptophan liefert bei der Einw. von Fäulnisbakterien Indolyl-(3)-essigsäure, Indol und geringe Mengen Skatol (HOPKINS, COLE, *J. Physiology* **29** [1903], 455; *C.* **1903** II, 1011); bei streng anaerober Kultur erzeugen Bacterium coli und Rauschbrandbacillen β-[Indolyl-(3)]-propionsäure (H., C.; vgl. ELLINGER, *B.* **38**, 2884). Übergang von Tryptophan in Indol im Dickdarm des Kaninchens: E., GENTZEN, *B. Ph. P.* **4** [1904], 173. Tryptophan geht im Organismus des Hundes und des Kaninchens in Kynurensäure (S. 230) über (E., *B.* **37**, 1807; *H.* **43**, 326, 329).

Analytisches.

Farbreaktionen des Tryptophans mit Chlorwasser und Bromwasser s. o. Tryptophan gibt mit Salpetersäure die Xanthoprotein-Reaktion (gelbe, auf Zusatz von Natronlauge in Orange übergehende Färbung) (ROHDE, *H.* **44**, 170). Gibt mit Formaldehyd und Salzsäure oder Schwefelsäure in Gegenwart von Alkalinitrit eine violette Färbung (VOISENET, *Bl.* [3] **33**, 1198; vgl. ROSENHEIM, *Biochem. J.* **1** [1906], 235; *C.* **1907** I, 1809; ACREE, *Am.* **37**, 608; FÜRTH, NOBEL, *Bio. Z.* **109** [1920], 106), mit Benzaldehyd und Salzsäure oder Schwefelsäure in Gegenwart von Ferrisalzen eine blaue Färbung (COLE, *C.* **1904** I, 383; vgl. REICHL, *M.* **10**, 317; **11**, 155), mit 4-Nitro-benzaldehyd und konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung (ROHDE, *H.* **44**, 163, 166), mit Vanillin und Salzsäure eine violette Färbung (ROSENTHALER, *C.* **1907** II, 946), mit Vanillin und konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (ROHDE), mit wäßr. Glyoxylsäure-Lösung und konz. Schwefelsäure (HOPKINS, COLE, *Pr. Roy. Soc.* **68** [1901], 29; *J. Physiology* **27** [1901], 423; vgl. ADAMKIEWICZ, *Pflügers Arch. Physiol.* **9** [1874], 157) oder mit äther. Glyoxylsäure-Lösung und Salzsäure (C., *C.* **1904** I, 383; vgl. LIEBERMANN, *J. Th.* **17** [1887], 8) eine rotviolette Färbung. Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd und konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung; Empfindlichkeit dieser Reaktion: ROHDE, *H.* **44**, 163, 166, 169. Gibt beim Erhitzen mit Rohrzucker oder Furfurol und konz. Salzsäure eine rote Färbung (C., *C.* **1904** I, 383). Lichtabsorption der bei einigen Farbreaktionen des Tryptophans auftretenden Farbstoffe: BARDACHZI, *H.* **48**, 145. Colorimetrische Bestimmung von Tryptophan mit Hilfe der Bromreaktion: LEVENE,

ROUILLER, *J. biol. Chem.* **2**, 481; *C.* **1907** I, 1461. Über Nachweis und Bestimmung von Tryptophan vgl. a. F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 316, 591; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon Bd. XII [Berlin 1930], S. 699.

Salze des l-Tryptophans.

$Cu(C_{11}H_{11}O_2N_2)_2$ (bei 100°). Graublaues, amorphes Pulver. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und in verd. Mineralsäuren (ABDERHALDEN, KEMPE, *H.* **52**, 213). — $AgC_{11}H_{11}O_2N_2$. Niederschlag. Löslich in Salpetersäure und Ammoniak (NEUBERG, *Bio. Z.* **6**, 279). — $C_{11}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Methanol) (HOPKINS, COLE, *J. Physiology* **29** [1903], 461). F: 251° (Zers.) (H. FISCHER, *H.* **55**, 74). Drehungsvermögen s. S. 547. — Pikrat $C_{11}H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Carminrote Nadeln und Tafeln. F: 195—196° (unter geringer Zersetzung) (MAYEDA, *H.* **51**, 261, 262). Leicht löslich in Alkohol; bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 cm³ Wasser 0,9 g, 100 cm³ Äther 1 g. — Pikrolonat s. Syst. No. 3561.

[l-Tryptophan]-methylester $C_{12}H_{14}O_2N_2 = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine kalte methylalkoholische Suspension von l-Tryptophan (ABDERHALDEN, KEMPE, *H.* **52**, 214). Aus [l-Tryptophan]-chlorid und Methanol (A., K., *H.* **52**, 218). — Tafeln (aus Äther). F: 89,5° (korr.). Leicht löslich in Methanol, schwerer in Essigester und Äther, sehr schwer in Petroläther. — $C_{12}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Mikroskopische Nadeln (aus Methanol + Essigester). F: 214° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Essigester und Äther.

[l-Tryptophan]-chlorid, [l-Tryptophyl]-chlorid $C_{11}H_{11}ON_2Cl = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf in Acetylchlorid suspendiertes l-Tryptophan (ABDERHALDEN, KEMPE, *H.* **52**, 217). — $C_{11}H_{11}ON_2Cl + HCl$. Verfärbt sich bei 172°, sintert bei 208°; F: 228° (korr.; Zers.). Löst sich in Wasser unter Bildung von l-Tryptophan, in Methanol unter Bildung von [l-Tryptophan]-methylester.

N-[l-Tryptophyl]-glycin $C_{13}H_{15}O_3N_3 = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von salzsaurem [l-Tryptophan]-chlorid mit Glycinäthylester in Chloroform bei —10° und Verseifung des entstandenen Äthylesters mit kalter 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, KEMPE, *B.* **40**, 2741). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 180° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, ziemlich leicht in heißem absolutem Alkohol, schwer in Essigester, Aceton und Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +78,7° (Wasser; p = 4). Schmeckt bitter.

N-[l-Tryptophyl]-d-glutaminsäure $C_{16}H_{19}O_5N_3 = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von salzsaurem [l-Tryptophyl]-chlorid mit d-Glutaminsäure-diäthylester in kaltem Chloroform und Verseifung des entstandenen Diäthylesters mit kalter 2n-Natronlauge (ABDERHALDEN, *B.* **42**, 2333). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173° (korr; Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +34,4° (Wasser; p = 4,5). — Fällungsreaktionen: A.

Chloracetyl-l-tryptophan $C_{13}H_{13}O_3N_2Cl = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus l-Tryptophan und Chloracetylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, KEMPE, *B.* **40**, 2743). — Blättchen (aus Wasser). F: 159° (korr.) (A., K.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Äther und heißem Wasser, schwer in Chloroform und Petroläther (A., K.). $[\alpha]_D^{20}$: +32,9° (Alkohol; p = 7) (A., BAUMANN, *B.* **41**, 2858).

Jodacetyl-l-tryptophan $C_{13}H_{13}O_3N_2I = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Aus l-Tryptophan und Jodacetylchlorid in n-Natronlauge (ABDERHALDEN, BAUMANN, *B.* **41**, 2857). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Färbt sich gegen 152° braun, zersetzt sich bei 175° bis 176°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Wasser, Chloroform und Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +31,3° (Alkohol; p = 5).

[d-α-Brom-propionyl]-l-tryptophan $C_{14}H_{15}O_3N_2Br = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Tryptophan und d-α-Brom-propionylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, KEMPE, *B.* **40**, 2745). — Amorph. Schmilzt bei 65—72°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Wasser.

[dl-α-Jod-propionyl]-l-tryptophan-methylester $C_{15}H_{17}O_3N_2I = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem [l-Tryptophan]-methylester und dl-α-Jod-propionylchlorid in Chloroform bei Gegenwart von Natronlauge und Natriumcarbonat (ABDERHALDEN, BAUMANN, *B.* **41**, 2859). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 145—146°

(bei raschem Erhitzen). Löslich in warmem Chloroform, Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Petroläther und Wasser. Zeigt keine wahrnehmbare Drehung. — Liefert mit methylalkoholischem Ammoniak [dl-Alanyl]-l-tryptophan-anhydrid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3888).

[d-α-Brom-isocaproyl]-l-tryptophan $C_{17}H_{21}O_3N_2Br = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Tryptophan und d-α-Brom-isocaproylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, KEMPE, *B.* **40**, 2747). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 118° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +27,1° (Alkohol; p = 11).

[d-α-Brom-isocaproyl]-[l-tryptophyl]-d-glutaminsäure $C_{22}H_{28}O_6N_3Br = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H] \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N-[l-Tryptophyl]-d-glutaminsäure und d-α-Brom-isocaproylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, *B.* **42**, 2335). — Erweicht beim Erhitzen allmählich. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwerer in Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser und Petroläther. Zerfließt an der Luft.

Anilinoformyl-l-tryptophan $C_{18}H_{17}O_3N_3 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus l-Tryptophan und Phenylisocyanat in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, KEMPE, *H.* **52**, 216). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 166° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwer in kaltem Wasser. — Sehr lichtempfindlich. Färbt sich im Sonnenlicht rot. Ein im hellen Tageslicht umkrystallisiertes Präparat schmolz bei 132°, nach nochmaligem Umkrystallisieren unter Lichtabschluß wieder bei 166°.

α-Naphthylaminoformyl-l-tryptophan $C_{22}H_{19}O_3N_3 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus l-Tryptophan und α-Naphthylisocyanat in 1n-Natronlauge (NEUBERG, ROSENBERG, *Bio. Z.* **5**, 458; ELLINGER, FLAMAND, *H.* **55**, 24). — Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 159—160° (N., R.), 158° (E., F.). — Sehr lichtempfindlich (E., F.).

Glycyl-l-tryptophan $C_{13}H_{15}O_3N_3 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf Chloracetyl-l-tryptophan (ABDERHALDEN, KEMPE, *B.* **40**, 2743) oder auf Jodacetyl-l-tryptophan (A., BAUMANN, *B.* **41**, 2858). — Blättchen (aus Wasser). F: ca. 302° (korr.) (A., K.). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (A., K.). $[\alpha]_D^{20}$: +21,6° (1n-Salzsäure; p = 9) (A., K.). — Schmeckt nach ABDERHALDEN, KEMPE (*B.* **40**, 2744) bitter, nach H. FISCHER (*B.* **43** [1910], 1963 Anm. 4) süß.

[d-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-tryptophan $C_{19}H_{24}O_4N_3Br = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glycyl-l-tryptophan und d-α-Brom-isocaproylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, KEMPE, *B.* **40**, 2749). — Flocken (aus Chloroform + Petroläther). Sintert bei 60°, schmilzt bei 90—98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, Chloroform und heißem Wasser, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +54,5° (Alkohol; p = 11,5).

[l-Leucyl]-glycyl-l-tryptophan $C_{19}H_{26}O_4N_4 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-tryptophan und wäßr. Ammoniak bei 36° (ABDERHALDEN, KEMPE, *B.* **40**, 2749). — Amorph. Zersetzt sich bei ca. 234° (korr.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +32,3° (1n-Salzsäure; p = 8).

[d-Alanyl]-l-tryptophan $C_{14}H_{17}O_3N_3 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus [d-α-Brom-propionyl]-l-tryptophan und wäßr. Ammoniak bei 36° (ABDERHALDEN, KEMPE, *B.* **40**, 2745). — Amorph. Geht bei 125—150° in eine schaumige Masse über. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in verd. Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +18,7° (Wasser; p = 6). Schmeckt bitter. — $CuC_{14}H_{15}O_3N_3 + 2^1/_2H_2O$. Hellblaue Blättchen (aus verd. Alkohol), violette Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

[d-Leucyl]-l-tryptophan $C_{17}H_{23}O_3N_3 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von l-Tryptophan mit l-α-Brom-isocaproylchlorid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit 25%igem Ammoniak bei 37° (H. FISCHER, *B.* **42**, 4320). — Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). Schmilzt bei 189° (korr.) (F.), 195° (korr.) (ABDERHALDEN, GEDDERT, *H.* **74** [1911], 401), erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 225—230° (F.), ca. 235° (A., G.); an manchen aus Wasser, Alkohol oder Äther umkrystallisierten Präparaten ließ sich nur der höhere Schmelzpunkt [ca. 243° (F.), ca. 235° (A., G.)] feststellen. Löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol (F.). $[\alpha]_D^{20}$: —73,3° (1n-Salzsäure) (F.), —74,5° (1n-Salzsäure; p = 4,5) (A., G.). — Schmeckt süß (F.). Die

von H. FISCHER (*B.* **42**, 4321; **43** [1910], 1963) beobachtete geringfügige Spaltung durch Pankreatin, Leberbrei oder Hefeextrakt in Leucin und Tryptophan ist nach ABDERHALDEN, GEDDERT (*H.* **74**, 394, 401; vgl. a. A., SCHULER, *B.* **43** [1910], 907) auf das Vorhandensein von [l-Leucyl]-l-tryptophan im Versuchsmaterial zurückzuführen.

[l-Leucyl]-l-tryptophan $C_{17}H_{23}O_3N_3 = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocaproyl]-l-tryptophan und wäßr. Ammoniak bei 36° (ABDERHALDEN, KEMPE, *B.* **40**, 2748). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 130°, F: 148° (korr.; Zers.). Schwer löslich in absol. Alkohol, leicht in wasserhaltigem Alkohol und in heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +4,5° (1n-Salzsäure; p = 7). Schmeckt bitter mit süßlichem Nachgeschmack.

[l-Leucyl]-[l-tryptophyl]-d-glutaminsäure $C_{22}H_{30}O_6N_4 = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH[CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H]\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocaproyl]-[l-tryptophyl]-d-glutaminsäure und 25%igem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, *B.* **42**, 2335). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 230° (korr.; Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +17,4° (1n-Salzsäure; p = 4). — Farb- und Fällungsreaktionen: A.

Benzolsulfonyl-l-tryptophan $C_{17}H_{16}O_4N_2S = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus l-Tryptophan und Benzolsulfochlorid in 1n-Natronlauge (ELLINGER, FLAMAND, *H.* **55**, 22). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 185° (Zers.). — Gibt ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz.

β-Naphthalinsulfonyl-l-tryptophan $C_{21}H_{18}O_4N_2S = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von l-Tryptophan in 1n-Natronlauge mit einer äther. Lösung von β-Naphthalinsulfochlorid (ABDERHALDEN, KEMPE, *H.* **52**, 217; ELLINGER, FLAMAND, *H.* **55**, 23). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180° (E., F.). — $NaC_{21}H_{17}O_4N_2S$ (bei 125°). Nadeln (aus Wasser). F: 304° (korr.) (A., K.).

b) ***Inaktives Tryptophan, dl-Tryptophan*** $C_{11}H_{12}O_2N_2 = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert α-Benzamino-β-[indolyl-(3)]-acrylsäure (S. 313) mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol und verseift das entstandene Benzoyl-dl-tryptophan durch Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser und nachfolgendes Kochen (ELLINGER, FLAMAND, *B.* **40**, 3032; *H.* **55**, 19). ALLERS (*Bio. Z.* **6**, 273; *C.* **1907** II, 1914) erhielt dl-Tryptophan bei der tryptischen Verdauung von Casein infolge einer im Verlauf der Isolierung eingetretenen Racemisierung (vgl. dazu ABDERHALDEN, BAUMANN, *H.* **55**, 414). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 264—266° (Zers.) bei langsamem Erhitzen (E., F.). Schmeckt schwach süß (E., F.; ALL.), etwas brennend (ALL.).

Benzolsulfonyl-dl-tryptophan $C_{17}H_{16}O_4N_2S = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-Tryptophan und Benzolsulfochlorid in 1n-Natronlauge (E., F., *H.* **55**, 23). — F: 185° (Zers.).

β-Naphthalinsulfonyl-dl-tryptophan $C_{21}H_{18}O_4N_2S = HNC_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. F: 180° (E., F., *H.* **55**, 24).

d) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. Aminoderivat der Chinolin-carbonsäure-(4) $C_{10}H_7O_2N$ (S. 74).

5-Amino-chinolin-carbonsäure-(4), 5-Amino-cinchoninsäure $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Reduktion von 5-Nitro-cinchoninsäure mit Schwefelammonium, das Bariumsalz beim Kochen des zugehörigen Lactams (Syst. No. 3570) mit Barytwasser; man gewinnt die freie Säure durch Zersetzen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff (KOENIGS, LOSSOW, *B.* **32**, 719). — Rubinrote Nadeln (aus Wasser). — $AgC_{10}H_7O_2N_2$. Gelbe Flocken. — Bariumsalz. Gelblicher, krystallinischer Niederschlag.

H_2N CO_2H N

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_9O_2N$.

1. *Aminoderivate der 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)* $C_{11}H_9O_2N$ (S. 83).

5-Amino-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3), 5-Amino-chinaldin-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Reduktion von 5-Nitro-chinaldin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Eisen und Essigsäure; man verseift den Ester durch Erwärmen mit

H_2N $\cdot CO_2H$ N $\cdot CH_3$

Salzsäure auf dem Wasserbad (CLAUS, MOMBERGER, *J. pr.* [2] **56**, 386). — Orangegelbe Blättchen. Schmilzt bei 275° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_4(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. S. 550 bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (CL., M.). — $2C_{13}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich völlig bei 224°.

5 - Amino - 2 - methyl - chinolin - [carbonsäure - (3) - äthylester]-hydroxymethylat $C_{14}H_{18}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_4(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{14}H_{17}O_2N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen des Äthylesters mit Methyljodid auf 70—80° (CL., M.). Rote Nadeln. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 198—200°.

8 - Amino - 2 - methyl-chinolin-carbonsäure-(3), 8-Amino-chinaldin-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 8-Nitro-chinaldin-carbonsäure-(3) mit Zinnchlorür und Salzsäure (CLAUS, MOMBERGER, *J. pr.* [2] **56**, 381). Beim Erhitzen des Äthylesters (s. u.) mit Salzsäure im Rohr auf 150° (CL., M.). — Gelbe Nädelchen oder Säulen (aus Alkohol). Schmilzt bei 230° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol. — $AgC_{11}H_9O_2N_2$. Farbloser Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

CO_2H, CH_3, N, H_2N

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_4(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 8-Nitro-chinaldin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Eisen und Essigsäure (CLAUS, MOMBERGER, *J. pr.* [2] **56**, 380). Durch Erhitzen des Silbersalzes der Säure (s. o.) mit Äthyljodid im Rohr auf 70—75° (CL., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. — $2C_{13}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Nädelchen (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 190°.

8 - Amino - 2 - methyl - chinolin - [carbonsäure - (3) - äthylester]-hydroxymethylat $C_{14}H_{18}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_4(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{14}H_{17}O_2N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen des Äthylesters mit Methyljodid auf 70—80° (CL., M.). Gelbe bis blaßrote Nadeln. Zersetzt sich bei 170°.

2. *Aminoderivat der 3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4)* $C_{11}H_9O_2N$ (S. 87).

2-Anilino-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4)-anilid, 2-Anilino-3-methyl-cinchoninsäure-anilid $C_{23}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-3-methyl-cinchoninsäure-chlorid mit Anilin auf 200° (ORNSTEIN, *B.* **40**, 1095). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 322—323°. Löslich in viel heißem Eisessig, sonst sehr schwer löslich.

$CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, CH_3, N, $NH\cdot C_6H_5$

3. *Aminoderivate der 8-Methyl-chinolin-carbonsäure-(5)* $C_{11}H_9O_2N$ (S. 88).

7-Amino-8-methyl-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Kochen eines Gemisches aus 3.5-Diamino-4-methyl-benzoesäure, Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (MARCKWALD, *A.* **274**, 357). — Schwefelgelbe Krystalle mit $1^1/_2H_2O$ (aus Wasser oder verd. Essigsäure). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 270°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Eisessig. — Liefert beim Erhitzen 7-Amino-8-methyl-chinolin. — $AgC_{11}H_9O_2N_2$. Krystallinisch. — $C_{11}H_{10}O_2N_2 + HCl + aq$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4$. Braune Krystalle. — $2C_{11}H_{10}O_2N_2 + H_2Cr_2O_7$. Bräunlichgelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_{11}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{10}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich.

HO_2C, H_2N, N, CH_3

Monoacetylderivat $C_{13}H_{12}O_3N_2 = NC_9H_4(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Kochen von 7-Amino-8-methyl-chinolin-carbonsäure-(5) mit Essigsäureanhydrid (M.). — Krystalle. Schmilzt nicht bei 300°. Äußerst schwer löslich. — $AgC_{13}H_{11}O_3N_2$. Niederschlag.

4. *Aminoderivat der β-[Indolyl-(3)]-acrylsäure* $C_{11}H_9O_2N$.

α - Benzamino - β - [indolyl - (3)] - acrylsäure $C_{18}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit α-Benzimino-β-[indolyl-(3)]-propionsäure, S. 313.

$C\cdot CH : C(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, CH, NH

3. Aminoderivate der 2.8-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{12}H_{11}O_2N$.

7-Amino-2.8-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Diamino-4-methyl-benzoesäure mit Paraldehyd und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (MARCKWALD, *A.* **274**, 361). — Goldgelbe Krystalle (aus verd. Essigsäure). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Eisessig. — Zerfällt beim Erhitzen in 7-Amino-2.8-dimethyl-chinolin und Kohlendioxyd. — $AgC_{12}H_{11}O_2N_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_{12}O_2N_2+HCl$. Rötlichgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $2C_{12}H_{12}O_2N_2+H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. — $2C_{12}H_{12}O_2N_2+H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Prismen. Schwer löslich. — $2C_{12}H_{12}O_2N_2+2HCl+PtCl_4$. Ziegelrote Krystalle. Schwer löslich. — Pikrat $C_{12}H_{12}O_2N_2+C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich.

HO₂C / H₂N· / N / ·CH₃ / CH₃

Monoacetylderivat $C_{14}H_{14}O_3N_2 = NC_9H_3(CH_3)_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Lösen von 7-Amino-2.8-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(5) in siedendem Acetanhydrid (M.). — Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, sonst schwer löslich. — $AgC_{14}H_{13}O_3N_2$. Niederschlag.

e) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_2N$.

7(?)-Dimethylamino-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 7(?)-Dimethylamino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{18}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-stündigem Kochen von 10 g m-Amino-dimethylanilin mit 7 g Brenztraubensäure, 9 g Benzaldehyd und absol. Alkohol (DOEBNER, FERBER, *A.* **281**, 21). — Rotgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 275° unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser. — Liefert bei der Destillation 7(?)-Dimethylamino-2-phenyl-chinolin. — $Cu(C_{18}H_{15}O_2N_2)_2+H_2O$. Gelbrote Krystalle. — $AgC_{18}H_{15}O_2N_2$. Orangefarbener Niederschlag. Unlöslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol. — $Zn(C_{18}H_{15}O_2N_2)_2+2^1/_2H_2O$. Dunkelroter Niederchlag. — $Pb(C_{18}H_{15}O_2N_2)_2+H_2O$. Roter Niederschlag.

CO₂H / (?) (CH₃)₂N· / N / ·C₆H₅

f) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_2N$.

Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{20}H_{13}O_2N$.

1. *Aminoderivate der 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure* $C_{20}H_{13}O_2N$ (S. 111).

2-[3-Anilino-acridyl-(9)]-benzoesäure $C_{26}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-m-phenylendiamin mit Phthalsäureanhydrid auf 250° (BESTHORN, CURTMAN, *B.* **24**, 2047). — Rote Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln außer Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 250° 2-[3-Oxy-acridyl-(9)]-benzoesäure.

C₆H₄·CO₂H / N / ·NH·C₆H₅

2-[3.6-Diamino-acridyl-(9)]-benzoesäure, Flaveosin $C_{20}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 8-stündiges Erhitzen von Fluorescein mit wäßr. Ammoniak auf 180—200° (R. MEYER, OPPELT, *B.* **21**, 3377; MEY., *B.* **24**, 1413; BASF, D. R. P. 73334, 75933; *Frdl.* **3**, 295; **4**, 1041; MEY., GROSS, *B.* **32**, 2365). — Rotgelbe Tafeln und Prismen. Monoklin (MUTHMANN, *B.* **24**, 1414). Unlöslich in Wasser (BASF, D. R. P. 73334). Unlöslich in Ammoniak und Soda-Lösung, leicht löslich in verd. Natronlauge (MEY., O.; MEY., GR.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert gelbgrün (MEY., GR.). — Gibt beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und nachfolgenden Verkochen 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure (BASF, D. R. P. 73334; MEY., GR., *B.* **32**, 2369). — Färbt Wolle gelb (MEY., O.). — Hydrochlorid. Rotgelbe Prismen (MEY., O.). Die alkoh. Lösung fluoresciert gelbgrün (MEY., GR.).

C₆H₄·CO₂H / H₂N· / N / ·NH₂

Äthylester $C_{22}H_{19}O_2N_3 = NC_{13}H_6(NH_2)_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein unter Rückfluß erhitztes Gemisch aus 2-[3.6-Diamino-acridyl-(9)]-benzoesäure und Alkohol, beim Erhitzen der Säure mit alkoh. Salzsäure im Autoklaven auf 120° oder beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 73334, 75933;

Frdl. **3**, 295; **4**, 1041). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes der 2-[3.6-Diamino-acridyl-(9)]-benzoesäure in alkoh. Lösung mit Äthylchlorid (BASF, D.R.P. 73334). — Nadeln oder Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 247—248° (R. Meyer, Gross, *B.* **32**, 2367). — Wird durch Natronlauge leicht verseift (BASF; M., G.). — $C_{22}H_{19}O_2N_3 + 2HCl$. Rote Nadeln. Löslich in Alkohol oder Eisessig mit rotgelber Farbe und grüner Fluorescenz (M., G.).

2-[3.6-Bis-dimethylamino-acridyl-(9)]-benzoesäure, N.N.N'.N'-Tetramethyl-flaveosin $C_{24}H_{23}O_2N_3 = NC_{13}H_6[N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-N'-acetyl-m-phenylendiamin mit Phthalsäureanhydrid und Acetanhydrid auf 150° und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit 20%iger Salzsäure (Grandmougin, Lang, *B.* **42**, 4017). — Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig), gelbe Blättchen (aus Essigsäure). F: oberhalb 360°. Löslich in warmem Eisessig. — Gibt mit Brom in Eisessig ein Tetrabromderivat (s. u.). — Färbt aus essigsaurer Lösung Seide gelb mit grüner Fluorescenz. — Pikrat. Rotbraune Krystalle mit grünem Reflex. F: 285°.

Äthylester $C_{26}H_{27}O_2N_3 = NC_{13}H_6[N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N.N'.N'-Tetramethyl-flaveosin mit alkoh. Salzsäure (Grandmougin, Lang, *B.* **42**, 4018). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 350°.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-flaveosin-äthylester-hydroxymethylat, 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-9-[2-carbäthoxy-phenyl]-acridiniumhydroxyd $C_{27}H_{31}O_3N_3 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_6[N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Salz der Methylschwefelsäure $C_{27}H_{30}O_2N_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N.N'.N'-Tetramethyl-flaveosin-äthylester und Dimethylsulfat in Nitrobenzol (Grandmougin, Lang, *B.* **42**, 4018). Braunviolette Nadeln mit grünem Reflex (aus Benzol + Alkohol). F: 268°.

2-[3.6-Bis-diäthylamino-acridyl-(9)]-benzoesäure, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-flaveosin $C_{28}H_{31}O_2N_3 = NC_{13}H_6[N(C_2H_5)_2]_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3.3-Bis-[4-diäthylamino-2-acetamino-phenyl]-phthalid (Bd. XVIII, S. 619) mit 20%iger Salzsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 49850; *Frdl.* **2**, 110; Grandmougin, Lang, *B.* **42**, 4015). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 333°; leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Aceton mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz, schwerer in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, unlöslich in Äther und Ligroin (G., L.). Löst sich, frisch gefällt, in verd. Natronlauge; die hellgelbe, blaugrün fluorescierende Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser erst tiefrot, dann orangegelb mit grüner Fluorescenz (G., L.). Löslich in mäßig verdünnten Mineralsäuren mit tiefroter Farbe (G., L.). — Färbt Seide goldgelb mit grüngelber Fluorescenz, Wolle und tannierte Baumwolle rotgelb; war früher unter der Bezeichnung Flaveosin als Farbstoff im Handel (H., F.; vgl. *Schultz, Tab.* [7. Aufl.], No. 913). — Die Salze bilden meist rote Krystalle mit grünem Reflex (G., L.). $C_{28}H_{31}O_2N_3 + 2HCl$. — Pikrat $C_{28}H_{31}O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 268°.

Äthylester $C_{30}H_{35}O_2N_3 = NC_{13}H_6[N(C_2H_5)_2]_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N.N'.N'-Tetraäthyl-flaveosin mit alkoh. Salzsäure (Grandmougin, Lang, *B.* **42**, 4016). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 248°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Benzol. — Gibt mit Brom in Alkohol ein Tetrabromderivat (s. u.). — Pikrat. Orangerote Krystalle. F: 227°.

2-[x.x.x.x-Tetrabrom-3.6-bis-dimethylamino-acridyl-(9)]-benzoesäure (?) $C_{24}H_{19}O_2N_3Br_4 = NC_{13}H_2Br_4[N(CH_3)_2]_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus N.N.N'.N'-Tetramethyl-flaveosin und Brom in Eisessig (Grandmougin, Lang, *B.* **42**, 4018). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 360°. Löslich in Carbonaten.

2-[x.x.x.x-Tetrabrom-3.6-bis-diäthylamino-acridyl-(9)]-benzoesäure-äthylester (?) $C_{30}H_{31}O_2N_3Br_4 = NC_{13}H_2Br_4[N(C_2H_5)_2]_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus N.N.N'.N'-Tetraäthyl-flaveosin-äthylester und Brom in Alkohol (Grandmougin, Lang, *B.* **42**, 4017). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

2. ***Aminoderivate der 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)*** $C_{20}H_{13}O_2N$ (S. 113).

2-[4-Dimethylamino-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Dimethylamino-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure („α-p-Dimethylamino-phenyl-β-naphtho-cinchoninsäure") $C_{22}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure in absol. Alkohol (Sachs, Steinert, *B.* **37**, 1742). — F: 293° bis 295°. — Liefert beim Erhitzen auf 300—310° 2-[4-Dimethylamino-phenyl]-5.6-benzo-chinolin.

CO_2H — N — $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

Dinitroderivat $C_{22}H_{16}O_8N_4$. *B.* Beim Eintragen der vorangehenden Verbindung in rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1743). — Krystalle (aus Eisessig). F: 260—263° (sintert bei 210°).

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_4N$.

4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 4-Amino-2.6-dimethyl-dinicotinsäure, γ-Amino-α.α'-lutidin-β.β'-dicarbonsäure $C_9H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das saure Ammoniumsalz entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit Ammoniak auf 130° (MARCKWALD, *B.* **27**, 1323). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 263° unter Abspaltung von Kohlendioxyd; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in den meisten übrigen Lösungsmitteln (MA.). Verbraucht zur Neutralisation mehr als 1, aber weniger als 2 Mol Kalilauge; die Menge verbrauchten Alkalis steigt mit der Temperatur (H. MEYER, *M.* **23**, 945; vgl. MA.). — Liefert beim Erhitzen 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin (MA.). Bei der Einw. von Bromwasser auf die siedende wäßrige Lösung entsteht 3.5-Dibrom-4-amino-2.6-dimethyl-pyridin (MA.). — $NH_4C_9H_9O_4N_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (MA.). — $KC_9H_9O_4N_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (MA.). — $K_2C_9H_8O_4N_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (MA.). — $CuC_9H_8O_4N_2$. Hellblaue Krystalle. Sehr schwer löslich (MA.). — $BaC_9H_8O_4N_2$. Krystalle. Mäßig löslich in kaltem Wasser (MA.). — $C_9H_{10}O_4N_2 + HCl$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser unter geringer Zersetzung, fast unlöslich in Alkohol (MA.). — $C_9H_{10}O_4N_2 + HNO_3$. Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (MA.).

(Formel: Pyridinring mit NH_2 in 4, HO_2C und CO_2H in 3 und 5, CH_3 und CH_3 in 2 und 6)

b) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$.

2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), 2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-dinicotinsäure, γ-[3-Amino-phenyl]-α.α'-lutidin-β.β'-dicarbonsäure $C_{15}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verseifen des Äthylesters mit absolut-alkoholischer Kalilauge (LEPETIT, *G.* **17**, 469). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 238°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther; äußerst leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Das Calciumsalz liefert bei der Destillation 2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin. — $Ba(C_{15}H_{13}O_4N_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

(Formel: Pyridinring mit $C_6H_4\cdot NH_2$ in 4, HO_2C und CO_2H in 3 und 5, CH_3 und CH_3 in 2 und 6)

Diäthylester $C_{19}H_{22}O_4N_2 = NC_5(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dimethyl-4-[3-nitro-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit Zinn und Salzsäure (LEPETIT, *B.* **20**, 1340; *G.* **17**, 462; Höchster Farbw., D. R. P. 42295; *Frdl.* **1**, 195). — Prismen (aus Äther). F: 109—110°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren (L.). — Zinnchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 235—237° (Zers.) (L.). — $C_{19}H_{22}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 260°, ohne zu schmelzen (L.).

2.6-Dimethyl-4-[3-acetamino-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{21}H_{24}O_5N_2 = NC_5(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit Essigsäureanhydrid (LEPETIT, *G.* **17**, 464). — Nadeln oder Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

3. Aminoderivate der Tricarbonsäuren.

[5-Amino-3-carbäthoxy-Δ^5-pyrrolinyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester

$$C_{12}H_{15}O_4N_3 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ H_2N\cdot C{:}N\cdot C{:}C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

ist desmotrop mit [5-Imino-3-carbäthoxy-pyrrolidyliden-(2)]-cyanessigsäure-äthylester, S. 367.

J. Amino-oxy-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1. Aminoderivat der 2-Oxy-pyridin-carbonsäure-(4) $C_6H_5O_3N$ (S. 216).

6-Amino-2-oxy-pyridin-carbonsäure-(4), 6-Amino-2-oxy-isonicotinsäure $C_6H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-oxy-pyridin-carbonsäure-(4) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 170—180° (SELL, DOOTSON, *Soc.* **77**, 237). — Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 230—240° 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-pyridin. — Silbersalz. Gelbliche Nadeln. — Calcium- und Bariumsalz sind leicht löslich.

2. Aminoderivat der 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) $C_8H_9O_3N$ (S. 219).

5-Amino-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 5-Amino-6-oxy-2.4-dimethyl-nicotinsäure, β'-Amino-α'-oxy-α.γ-lutidin-β-carbonsäure $C_8H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit Zinn und Salzsäure (COLLIE, TICKLE, *Soc.* **73**, 234). — Prismen oder Nadeln mit 1 H_2O. F: 275° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform. — Ist ziemlich unbeständig. Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in 5-Amino-6-oxy-2.4-dimethyl-pyridin über. Wirkt stark reduzierend. — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die schnell über Rot nach Tiefblau umschlägt. — $C_8H_{10}O_3N_2 + HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus Salzsäure). Wird durch Wasser zerlegt.

b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$.

1. Aminoderivat der 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) $C_{10}H_7O_3N$ (S. 236).

5-Amino-8-oxy-chinolin-carbonsäure-(7)-methylester $C_{11}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-8-oxy-chinolin-carbonsäure-(7)-methylester mit Zinnchlorür und Salzsäure + Eisessig (EINHORN, *A.* **311**, 65). — Nadeln (aus Benzol). F: 120° bis 121°. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braungelbe Färbung.

2. Aminoderivate der [2-Oxy-chinolyl-(4)]-essigsäure $C_{11}H_9O_3N$ (S. 238).

[7-Amino-2-oxy-chinolyl-(4)]-essigsäure, 7-Amino-carbostyril-essigsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von m-Phenylendiamin mit 1 Mol Acetondicarbonsäureester im Rohr auf 100°; man verseift ihn durch Kochen mit 20%iger Salzsäure (BESTHORN, GARBEN, *B.* **33**, 3450). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 271° unter Bräunung. Schwer löslich in Wasser mit blauer Fluorescenz, schwer in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in kalter Soda-Lösung mit blauer Fluorescenz. — Liefert beim Erhitzen auf 300° 7-Amino-2-oxy-4-methyl-chinolin. — $Ca(C_{11}H_9O_3N_2)_2 + 5H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = NC_9H_4(OH)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension des Hydrochlorids der Säure (B., G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser.

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.

1. Aminoderivate der 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(3) $C_6H_5O_4N$ (S. 253).

4-Amino-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 4-Amino-2.6-dioxy-nicotinsäure-äthylester bezw. 4-Imino-2.6-dioxo-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_8H_{10}O_4N_2$, Formel I oder II, bezw. weitere desmotrope Formen, **Glutazincarbonsäureäthylester.** *B.* Aus β-Imino-α-cyan-glutarsäure-monoäthylester durch Erhitzen auf 145° (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1746) oder, neben Malonsäureester und α-Cyan-aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure-diäthylester, beim Auflösen in alkoh. Schwefelsäure (B., R., TH., *Soc.* 85, 1737). Aus β-Imino-α-cyan-glutarsäure-diäthylester durch Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure (B., R., TH., *Soc.* 85, 1740) oder, neben β-Oxo-α-cyan-glutarsäure-monoäthylester und β-Imino-α-cyan-glutarsäure-monoäthylester, beim Kochen mit konz. Salzsäure (B., R., TH., *Soc.* 85, 1743). Beim Auflösen von β-Imino-α-cyan-glutarsäure-äthylester-amid in kalter konzentrierter Schwefelsäure (B., R., TH., *Soc.* 85, 1744). — Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht beim Erhitzen (B., R., TH., *Soc.* 85, 1740). Schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Kochen mit konz. Kalilauge 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Essigsäure 2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 360). Beim Kochen mit Benzoylchlorid erhält man Dibenzoyl-glutazin-carbonsäure-äthylester (S. 342). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. — $C_8H_{10}O_4N_2 + HCl$. Prismen (aus konz. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser. Wird durch Wasser hydrolysiert.

I. NH_2; $\cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; $HO\cdot$ N $\cdot OH$ II. H_2C—C(:NH)—$CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; OC—NH—CO

4-Amino-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril (4-Imino-2.6-dioxo-3-cyan-piperidin) $C_6H_5O_2N_3 = NC_5H(OH)_2(NH_2)\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen, **Glutazincarbonsäurenitril, Cyanglutazin.** *B.* Beim Kochen von β-Imino-α-cyan-glutarsäure-äthylester-amid mit Soda-Lösung, neben β-Imino-α-cyan-buttersäureester (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1745). — Nadeln (aus Wasser). Löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in konz. Salzsäure. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° 2.4.6-Trioxy-pyridin. Verhält sich gegen salpetrige Säure und gegen Benzoylchlorid analog der vorangehenden Verbindung. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rötlichviolette Färbung.

Dibenzoylglutazin-carbonsäureäthylester $C_{22}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_2O_2(CO_2\cdot C_2H_5){:}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. S. 342.

Dibenzoylglutazin-carbonsäurenitril, Dibenzoylcyanglutazin $C_{20}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NC_5H_2O_2(CN){:}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. S. 342.

5-Nitroso-4-amino-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, Nitrosoglutazin-carbonsäureäthylester $C_8H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester, S. 360.

NH_2; $ON\cdot$; $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $HO\cdot$ N $\cdot OH$

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_7O_4N$.

1. *Aminoderivat der [2.6-Dioxy-pyridyl-(3)]-essigsäure* $C_7H_7O_4N$.

[4-Amino-2.6-dioxy-pyridyl-(3)]-essigsäure bezw. [4-Imino-2.6-dioxo-piperidyl-(3)]-essigsäure $C_7H_8O_4N_2$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, **Glutazinessigsäure.** *B.* Man kocht das Lactam der [4-Amino-2.6-dioxy-5-carbäthoxy-pyridyl-(3)]-essigsäure (Syst. No. 3703) mit 30%iger Kalilauge (BEST, THORPE, *Soc.* 95, 1528). — Gelbliche Tafeln (aus Wasser). F: ca. 270° (Zers.) (bei schnellem Erhitzen). Leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure [2.4.6-Trioxy-pyridyl-(3)]-essigsäure. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung, die beim Kochen in Grün umschlägt.

III. NH_2; $\cdot CH_2\cdot CO_2H$; $HO\cdot$ N $\cdot OH$ IV. H_2C—C(:NH)—$CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$; OC—NH—CO

2. *Aminoderivate der 2.6-Dioxy-5-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)* $C_7H_7O_4N$.

4-Amino-2.6-dioxy-5-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester bezw. 4-Imino-2.6-dioxo-5-methyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_9H_{12}O_4N_2$, Formel I oder II, bezw. weitere desmotrope Formen, **Methylglutazin-carbonsäure-äthylester.** *B.* Beim Erhitzen von β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäure-monoäthylester auf 147° (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1749). Beim Auflösen von β-Imino-α-methyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester in kalter konzentrierter Schwefelsäure (B., R., TH.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 213° (Zers.). Sehr leicht löslich in Mineralsäuren, schwer in Alkalien in der Kälte, leicht in der Wärme. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 4-Amino-2.6-dioxy-3-methyl-pyridin. Bei der Einw. von Natriumnitrit + Essigsäure erhält man 2.4.6-Trioxy-5-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester. Beim Kochen mit Benzoylchlorid entsteht 1-Benzoyl-2.6-dioxo-4-benzimino-5-methyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 343). — Die Lösung in verd. Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung, die beim Erhitzen verschwindet.

I. $CH_3 \cdot C_5N(NH_2)(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (NH₂; CH₃·, ·CO₂·C₂H₅; HO·, ·OH; N)

II. $CH_3 \cdot HC \langle C(:NH) \rangle CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; OC—NH—CO

Dibenzoyl-methyl-glutazin-carbonsäure-äthylester $C_{23}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_5H_2O_2(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5){:}N \cdot CO \cdot C_6H_5$ s. S. 343.

3. **Aminoderivate der 2.6-Dioxy-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)** $C_8H_9O_4N$.

4-Amino-2.6-dioxy-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester bezw. 4-Imino-2.6-dioxo-5-äthyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2$, Formel III oder IV, bezw. weitere desmotrope Formen, **Äthylglutazin-carbonsäureäthylester.** *B.* Beim Erhitzen von β-Imino-α-äthyl-α'-cyan-glutarsäure-monoäthylester auf 155° (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1760). Neben β-Imino-α-äthyl-glutarsäure-monoäthylester beim Auflösen von β-Imino-α-äthyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester in konz. Schwefelsäure (B., R., TH., *Soc.*

III. $C_2H_5 \cdot C_5N(NH_2)(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (NH₂; C₂H₅·, ·CO₂·C₂H₅; HO·, ·OH; N)

IV. $C_2H_5 \cdot HC \langle C(:NH) \rangle CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; OC—NH—CO

85, 1758). — Prismen (aus Eisessig). F: 212°. Löslich in kalter Kalilauge und in heißer konzentrierter Salzsäure. — Gibt beim Kochen mit konz. Kalilauge 4-Amino-2.6-dioxy-3-äthyl-pyridin. Liefert bei Einw. von Natriumnitrit + Essigsäure 2.4.6-Trioxy-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester. Gibt beim Kochen mit Benzoylchlorid 1-Benzoyl-2.6-dioxo-4-benzimino-5-äthyl-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 344). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünlichblaue Färbung. — Hydrochlorid. Prismen.

Dibenzoyl-äthyl-glutazin-carbonsäure-äthylester $C_{24}H_{22}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_5H_2O_2(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5){:}N \cdot CO \cdot C_6H_5$ s. S. 344.

3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

4-Amino-2.6-dioxy-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(5) $C_{10}H_{12}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen, **Glutazin-carbonsäureäthylester-essigsäure.** *B.* Man kocht das Lactam der [4-Amino-2.6-dioxy-5-carbäthoxy-pyridyl-(3)]-essigsäure (Syst. No. 3703) mit Soda-Lösung (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 1527). — Fest. Löslich in Soda-Lösung. — Liefert beim Kochen mit Wasser das Ausgangsmaterial zurück. Gibt bei Einw. von Natriumnitrit + Essigsäure das Lacton der [2.4.6-Trioxy-5-carbäthoxy-pyridyl-(3)]-essigsäure (Syst. No. 4331). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_5N(NH_2)(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (NH₂; HO₂C·CH₂·, ·CO₂·C₂H₅; HO·, ·OH; N)

K. Amino-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1-Äthyl-6(oder 2)-äthylamino-pyridon-(2 oder 6)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{14}O_3N_2$ =
HC CH═C·CO_2H / C_2H_5·HN·C·N(C_2H_5)·CO oder HC═CH—C·CO_2H / OC·N(C_2H_5)·C·NH·C_2H_5 ist desmotrop mit 1-Äthyl-2(oder 6)-äthylimino-6(oder 2)-oxo-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), S. 329.

b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3N$.

3-Anilino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)-methylester, 3-Anilino-hydrocarbostyril-carbonsäure-(3)-methylester $C_{17}H_{16}O_3N_2$ =
C_6H_4<CH_2·C(NH·C_6H_5)·CO_2·CH_3 / NH·CO. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-α-anilino-benzyl-malonsäure-dimethylester (Bd. XIV, S. 562) mit Zinkstaub in Eisessig + konz. Salzsäure (CONRAD, REINBACH, *B.* **35**, 516). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 171°. Löslich in Methanol und Alkohol in der Wärme. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge 3-Anilino-hydrocarbostyril.

c) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3N$.

α-Brom-ε-oxo-α-[brom-methyl]-β-[β-dimethylamino-äthyl]-ε-[chinolyl-(4)]-n-capronsäure oder ε-Oxo-α-[dimethyl-aminomethyl]-β-[α.β-dibrom-äthyl]-ε-[chinolyl-(4)]-n-capronsäure $C_{20}H_{24}O_3N_2Br_2$, Formel I oder II, **Dimethyl-cinchotenin-dibromid.** *B.* Beim Behandeln von Dimethylcinchotenin (s. u.) in wäßr. Lösung mit Brom (COMANDUCCI, D'ONGHIA, *C.* **1909** II, 2086). — Rotbraun. Ist bei 250° noch nicht geschmolzen.

I. C_9H_6N·CO·CH_2·CH_2·CH[CH_2·CH_2·N(CH_3)$_2$]·CBr(CH_2Br)·CO_2H

II. C_9H_6N·CO·CH_2·CH_2·CH(CHBr·CH_2Br)·CH[CH_2·N(CH_3)$_2$]·CO_2H

d) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_3N$.

ε-Oxo-β-[β-dimethylamino-äthyl]-α-methylen-ε-[chinolyl-(4)]-n-capronsäure oder ε-Oxo-α-dimethylaminomethyl-β-vinyl-ε-[chinolyl-(4)]-n-capronsäure $C_{20}H_{24}O_3N_2$, Formel III oder IV, **Dimethylcinchotenin.** *B.* Beim Behandeln von „Dimethylcinchonin" (S. 525) in schwefelsaurer Lösung bei 0—2° mit sehr verd. Kaliumpermanganat-Lösung (COMANDUCCI, D'ONGHIA, *C.* **1909** II, 2086). — Schmilzt oberhalb 250°.

III. C_9H_6N·CO·CH_2·CH_2·CH[CH_2·CH_2·N(CH_3)$_2$]·C(:CH_2)·CO_2H

IV. C_9H_6N·CO·CH_2·CH_2·CH(CH:CH_2)·CH[CH_2·N(CH_3)$_2$]·CO_2H

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$.

1. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_4H_3O_4N$. Eine **Säure** $C_{30}H_{24}O_5N_4$, der vielleicht nebenstehende Formel zukommt, s. Bd. IX, S. 233.

$C_6H_5 \cdot HN$ — $NH \cdot CO \cdot C_6H_5$; OC——C——$C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$; $N(CO \cdot C_6H_5)$

2. Aminoderivate der [2.5-Dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure $C_6H_7O_4N$ (S. 325).

[3-Anilino-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, β-Anilino-tricarballylsäure-α.β-imid $C_{12}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Anilino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid (Bd. XII, S. 514) oder β-Anilino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-imid (s. u.) durch Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung oder mit nicht zuviel überschüssiger Natronlauge (SCHROETER, KIRNBERGER, *B.* **35**, 2083). — Krystalle (aus Wasser). Beginnt bei 57° zu sintern; schmilzt unscharf gegen 100°. — $Na_2C_{12}H_{10}O_4N_2$. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — $Ag_2C_{12}H_{10}O_4N_2 + HNO_3$ oder $AgC_{12}H_{11}O_4N_2 + AgNO_3$. Weißer Niederschlag.

H_2C——$C(NH \cdot C_6H_5)(CH_2 \cdot CO_2H)$; $OC \cdot NH \cdot CO$

[3-Anilino-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-äthylester, β-Anilino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-imid $C_{14}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf β-Anilino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid bezw. -nitril (Bd. XII, S. 514) (SCHROETER, KIRNBERGER, *B.* **35**, 2082). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 167° (SCH., K.). Löslich in konz. Säuren (SCH., K.). — Liefert beim Kochen mit 12%iger Natronlauge β-Anilino-tricarballylsäure (Bd. XII, S. 514) (SCH., *B.* **38**, 3183). Wird beim Kochen mit 2n-Salzsäure in Anilin und Aconitimidsäure (S. 330) gespalten (SCH.).

H_2C——$C(NH \cdot C_6H_5)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$; $OC \cdot NH \cdot CO$

[3-Anilino-5-oxy-5-äthoxy-2-oxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-äthylester $C_{16}H_{22}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel, s. β-Anilino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid, Bd. XII, S. 514.

H_2C——$C(NH \cdot C_6H_5)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$; $(C_2H_5 \cdot O)(HO)C \cdot NH \cdot CO$

[1-Äthyl-3-anilino-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-äthylester, β-Anilino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-äthylimid $C_{16}H_{20}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von β-Anilino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid (Bd. XII, S. 514) oder β-Anilino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-imid (s. o.) in alkoh. Lösung mit Äthyljodid unter langsamem Zufügen von Natriumäthylat-Lösung (SCHROETER, KIRNBERGER, *B.* **35**, 2082). — Krystalle (aus Alkohol). F: 68°. Unlöslich in Natronlauge und Ammoniak.

H_2C——$C(NH \cdot C_6H_5)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$; $OC \cdot N(C_2H_5) \cdot CO$

[3-o-Toluidino-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-äthylester, β-o-Toluidino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-imid $C_{15}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure auf β-o-Toluidino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid (Bd. XII, S. 822) (SCHROETER, *B.* **38**, 3189). — F: 90,5—91,5°.

H_2C——$C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$; $OC \cdot NH \cdot CO$

[3-m-Toluidino-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-äthylester, β-m-Toluidino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-imid $C_{15}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf β-m-Toluidino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid (Bd. XII, S. 867) (SCHROETER, *B.* **38**, 3189). — F: 135—136°. — Wird beim Kochen mit Salzsäure in m-Toluidin und Aconitimidsäure (S. 330) gespalten.

H_2C——$C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$; $OC \cdot NH \cdot CO$

[3-p-Toluidino-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-äthylester, β-p-Toluidino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-imid $C_{15}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf β-p-Toluidino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid (Bd. XII, S. 968) (SCHROETER, *B.* **38**, 3189). — F: 208—209°.

H_2C——$C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$; $OC \cdot NH \cdot CO$

[3-p-Phenetidino-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, β-p-Phenetidino-tricarballylsäure-α.β-imid $C_{14}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von β-p-Phenetidino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-imid (s. u.) mit Natronlauge oder Natriumäthylat-Lösung (SCHROETER, *B.* 38, 3188). — Krystalle (aus Wasser). F: 153° (Zers.). — $Na_2C_{14}H_{14}O_5N_2$. Unlöslich in Alkohol.

H_2C——$C<^{NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5}_{CH_2\cdot CO_2H}$; OC·NH·CO

[3-p-Phenetidino-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-äthylester, β-p-Phenetidino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-imid $C_{16}H_{20}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von β-p-Phenetidino-tricarballylsäure-α.α'-äthylester-β-nitril (Bd. XIII, S. 495) in konz. Schwefelsäure (SCHROETER, *B.* 38, 3187). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Äther, Benzol, Alkohol und Wasser. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge β-p-Phenetidino-tricarballylsäure. Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in p-Phenetidin und Aconitimidsäure (S. 330) gespalten.

H_2C——$C<^{NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5}_{CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$; OC·NH·CO

[3-Acetylanilino-2.5-dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure-äthylester, β-Acetylanilino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-imid $C_{16}H_{18}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von β-Anilino-tricarballylsäure-α.α'-diäthylester-β-amid (Bd. XII, S. 514) oder von β-Anilino-tricarballylsäure-α'-äthylester-α.β-imid (S. 559) mit Acetylchlorid (SCHROETER, KIRNBERGER, *B.* 35, 2082). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Natronlauge, Soda-Lösung und Ammoniak.

H_2C——$C<^{N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3}_{CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$; OC·NH·CO

3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

1-Äthyl-6-äthylamino-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{11}H_{14}O_5N_2$ = $HO_2C\cdot C$——CH==$C\cdot CO_2H$; $C_2H_5\cdot HN\cdot C\cdot N(C_2H_5)\cdot CO$ ist desmotrop mit 1-Äthyl-6-oxo-2-äthylimino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5), S. 361.

4. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

4-Brom-3-amino-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(4)-brommalonsäure-(2), Monolactam der α.α'-Dibrom-β.β'-diamino-adipinsäure-α.α'-dicarbonsäure $C_8H_8O_7N_2Br_2$ = $HO_2C\cdot BrC$——$CH\cdot NH_2$; $OC\cdot NH\cdot CH\cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Bei Einw. von Brom auf β.β'-Diamino-α.α'-dicarboxy-adipinsäure (Bd. IV, S. 502) in wäßr. Lösung (W. TRAUBE, *B.* 35, 4126). — Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure das Dilactam der α.α'-Dibrom-β.β'-diamino-adipinsäure (Syst. No. 3588).

L. Amino-oxy-oxo-carbonsäuren.

5-Anilino-6-oxy-2-oxo-3-phenylimino-2.3-dihydro-pyridin-carbonsäure-(4)-amid $C_{18}H_{14}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot N:C\cdot C(CO\cdot NH_2):C\cdot NH\cdot C_6H_5$; OC——N===$C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-3.5-bis-phenylimino-piperidin-carbonsäure-(4)-amid, S. 360.

M. Amino-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3NS$.

1. Aminoderivat der 8-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_3NS$ (S. 397).

7-Amino-8-methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem gelindem Kochen von 2.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure (MARCKWALD, *A.* **274**, 352). — Gelbrote Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird an der Luft bei 130° rot. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Die wäßr. Lösung gibt in der Hitze mit Eisenchlorid eine braune Färbung. — $NaC_{10}H_9O_3N_2S$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $Cu(C_{10}H_9O_3N_2S)_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser. — $AgC_{10}H_9O_3N_2S$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $Ca(C_{10}H_9O_3N_2S)_2$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_9O_3N_2S)_2 + 2H_2O$. Lehmfarbene Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

HO₃S; H₂N; N; CH₃

2. Aminoderivat der 2.8-Dimetyl-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_{11}H_{11}O_3NS$.

7-Amino-2.8-dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_{11}H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) mit Paraldehyd und Salzsäure (D: 1,12) auf dem Wasserbad (MARCKWALD, *A.* **274**, 354). — Hellgelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Die heiße wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. — $NaC_{11}H_{11}O_3N_2S$. Hellgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $KC_{11}H_{11}O_3N_2S$. Gelbbraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu(C_{11}H_{11}O_3N_2S)_2 + H_2O$. Grünliche Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser. — $AgC_{11}H_{11}O_3N_2S$. Hellgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_{11}H_{11}O_3N_2S)_2$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3N_2S)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Pb(C_{11}H_{11}O_3N_2S)_2$. Hellgelbe Prismen. Schwer löslich in heißem Wasser.

HO₃S; H₂N; N; CH₃; CH₃

3. Aminoderivat einer 4-Methyl-3-äthyl-chinolin-sulfonsäure $C_{12}H_{13}O_3NS$ **mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.**

7-Amino-4-methyl-3-äthyl-chinolin-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_{14}O_3N_2S = NC_9H_3(CH_3)(C_2H_5)(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 7-Amino-4-methyl-3-äthyl-chinolin mit rauchender Schwefelsäure (14% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad (BYVANCK, *B.* **31**, 2149). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Die verdünnte wäßrige Lösung fluoresciert hellblau, die Lösung in Alkohol oder Eisessig grün. — Beim Behandeln mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung entsteht eine in Nadeln krystallisierende Säure.

2. Aminoderivate der Disulfonsäuren.

x-Amino-carbazol-disulfonsäure-(3.6?) $C_{12}H_{10}O_6N_2S_2 = HNC_{12}H_5(NH_2)(SO_3H)_2$. *B.* Bei der Reduktion von x-Nitro-carbazol-disulfonsäure-(3.6?) mit Ammoniumsulfid in wäßr. Lösung (SCHULTZ, HAUENSTEIN, *J. pr.* [2] **76**, 346). — $KC_{12}H_9O_6N_2S_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Überführung in Azofarbstoffe: SCH., H.

N. Amino-oxo-sulfonsäuren.

1'-Methyl-4-methylamino-anthrapyridon-sulfonsäure-(5) $C_{18}H_{14}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebener) 8-Methylamino-5-acetylmethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 199713; *C.* **1908** II, 363; *Frdl.* **9**, 734). — Die Lösung in Wasser ist blaustichig rot, die Lösung in konz. Schwefelsäure orangegelb.

CO; HC; N·CH₃; C; CO; HO₃S; NH·CH₃

VII. Hydroxylamine.

A. Hydroxylaminoderivate der Stammkerne.

9-Hydroxylamino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{19}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

10-Methyl-9-hydroxylamino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot NC_{13}H_8(C_6H_5)\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus 9-Phenyl-acridin-hydroxymethylat (Bd. XX, S. 515) und Hydroxylamin in trocknem Äther (GADAMER, *Ar.* **243**, 46; vgl. *J. pr.* [2] **84** [1911], 819). — Nicht rein erhalten. Nadeln. Hat keinen scharfen Schmelzpunkt (G., *Ar.* **243**, 46).

B. Oxy-hydroxylamine.

4-Hydroxylamino-2.6-dioxy-pyridin bezw. **4-Oximino-2.6-dioxo-piperidin** $C_5H_6O_3N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Trioxy-pyridin mit salzsaurem Hydroxylamin (STOKES, v. PECHMANN, *B.* **19**, 2703). Beim Kochen von 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin (Glutazin) mit einer wäßr. Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (ST., v. P.). — Sechsseitige Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 194—196° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Leicht löslich in Alkalilauge; die Lösung in sehr verd. Ammoniak wird beim Aufbewahren gelbrot und dann beim Erwärmen intensiv purpurrot. Die Lösung in konz. Natriumcarbonat-Lösung wird beim Aufbewahren blau und dann beim Erwärmen rot. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Hydroxylamin und 2.4.6-Trioxy-pyridin. — $C_5H_6O_3N_2+HCl$. Platten. Löslich in Alkohol; unlöslich in konz. Salzsäure; wird durch Wasser sofort zersetzt.

C. Hydroxylamino-carbonsäuren.

4.6-Bis-hydroxylamino-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester, γ.α'-Bis-hydroxylamino-α-picolin-β'-carbonsäure-äthylester bezw. **4.6-Dioximino-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester, γ.α'-Dioximino-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α-picolin-β'-carbonsäure-äthylester** $C_9H_{13}O_4N_3$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester mit überschüssigem Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* **31**, 771). — Krystalle (aus Alkohol). Verkohlt bei 245—255°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol und kaltem Eisessig.

VIII. Hydrazine.

A. Hydrazinoderivate der Stammkerne.

1. Monohydrazine $C_nH_{2n-3}N_3$.

1. **3-Hydrazino-pyridin, β-Pyridylhydrazin** $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel.

Benzal-β-pyridylhydrazin, Benzaldehyd-β-pyridylhydrazon $C_{12}H_{11}N_3 = NC_5H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man diazotiert 3-Amino-pyridin, behandelt mit Natriumsulfit und reduziert die erhaltene Diazosulfonsäure mit Zinkstaub und Eisessig; das mit Hilfe von Salzsäure abgespaltene salzsaure Pyridylhydrazin schüttelt man mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat (Mohr, *B.* **31**, 2496). — Terrakotta- bis fleischfarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163—164°.

2. **4-Hydrazino-2.6-dimethyl-pyridin, γ-Hydrazino-α.α′-lutidin, [2.6-Dimethyl-pyridyl-(4)]-hydrazin** $C_7H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin mit der dreifachen Menge Hydrazinhydrat auf 150° (Marckwald, Iffland, *B.* **31**, 2497). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—116°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther, Ligroin und kaltem Benzol (M., I.). — $C_7H_{11}N_3 + HCl$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (M., Rudzik, *B.* **36**, 1117). — $C_7H_{11}N_3 + H_2SO_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M., R.). — Pikrat $C_7H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 211°. Sehr schwer löslich (M., R.).

4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin, N-Phenyl-N′-[2.6-dimethyl-pyridyl-(4)]-hydrazin $C_{13}H_{15}N_3 = NC_5H_2(CH_3)_2\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin und Phenylhydrazin bei 150° (Marckwald, Rudzik, *B.* **36**, 1118). — Krystalle (aus Chloroform), die bei 160° sintern und bei 172—180° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Chloroform, schwer in Benzol. — Wird durch Kochen in alkoh. Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd in 4-Benzolazo-2.6-dimethyl-pyridin übergeführt. Bleibt beim Kochen mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung fast unverändert. Wird von siedender Jodwasserstoffsäure in Anilin und 4-Amino-2.6-dimethyl-pyridin gespalten. — $C_{13}H_{15}N_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 262°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol und in Salzsäure. — $2C_{13}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2.6-Dimethyl-pyridon-(4)-phenylhydrazon, Lutidon-phenylhydrazon $C_{13}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel, s. Bd. XXI, S. 275.

Benzal-[2.6-dimethyl-pyridyl-(4)]-hydrazin, Benzaldehyd-[2.6-dimethyl-pyridyl-(4)-hydrazon] $C_{14}H_{15}N_3 = NC_5H_2(CH_3)_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2.6-Dimethyl-pyridyl-(4)]-hydrazin und Benzaldehyd (Marckwald, Rudzik, *B.* **36**, 1117). — Krystalle (aus Benzol), die gegen 213° sintern und bei 220—224° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Äther und kaltem Benzol. — $C_{14}H_{15}N_3 + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{15}N_3 + HNO_3$. F: 232°. Sehr schwer löslich in verd. Salpetersäure.

1-[2.6-Dimethyl-pyridyl-(4)]-semicarbazid $C_8H_{12}ON_4 = NC_5H_2(CH_3)_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem [2.6-Dimethyl-pyridyl-(4)]-hydrazin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (M., R., *B.* **36**, 1117). — Krystalle. F: 268—269° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_8H_{12}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Schwer löslich.

4-Phenyl-1-[2.6-dimethyl-pyridyl-(4)]-thiosemicarbazid $C_{14}H_{16}N_4S = NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2.6-Dimethyl-pyridyl-(4)]-hydrazin und Phenylsenföl in Alkohol (M., R., *B.* **36**, 1117). — Krystalle. F: 199°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Pikrat $C_{14}H_{16}N_4S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich.

2. Monohydrazine $C_nH_{2n-9}N_3$.

1. Hydrazine $C_9H_9N_3$.

1. *2-Hydrazino-chinolin, [Chinolyl-(2)]-hydrazin* $C_9H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.2'-Hydrazochinolin durch 6-stündiges Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit der 4-fachen Menge Hydrazinhydrat auf 140° (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1885). — Krystalle (aus Benzol). F: 134° bis 135°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure entsteht Naphtriazol (Formel I; Syst. No. 3811). Wird von salpetriger Säure in Naphtetrazol (Formel II; Syst. No. 4024) übergeführt. — $2C_9H_9N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. F: 170° (Zers.). — Pikrat $C_9H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 187° (Zers.). Sehr schwer löslich.

2-Phenylhydrazino-chinolin, N-Phenyl-N'-[chinolyl-(2)]-hydrazin $C_{15}H_{13}N_3 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit Phenylhydrazin (EPHRAIM, *B.* **24**, 2818). — Nadeln (aus Alkohol). Unbeständig. F: 191°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Eisessig. — Geht bei der Oxydation mit Eisenchlorid in Eisessig in 2-Benzolazo-chinolin über. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 180° 2-Amino-chinolin und Anilin.

2-Phenylhydrazino-chinolin-hydroxymethylat $C_{16}H_{17}ON_3 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Salze s. unter N-Methyl-α-chinolon-phenylhydrazon, Bd. XXI, S. 306.

Benzal-[chinolyl-(2)]-hydrazin, Benzaldehyd-[chinolyl-(2)-hydrazon] $C_{16}H_{13}N_3 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [Chinolyl-(2)]-hydrazin und Benzaldehyd in wenig Alkohol (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1886). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich. — $2C_{16}H_{13}N_3 + H_2Cr_2O_7$. Grünlichgelber, krystallinischer Niederschlag. F: 220° (Zers.). — $2C_{16}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 185—186°. Schwer löslich. — Pikrat $C_{16}H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 198°.

Oxalsäure-äthylester-{β-[chinolyl-(2)]-hydrazid}, N-Äthoxalyl-N'-[chinolyl-(2)]-hydrazin $C_{13}H_{13}O_3N_3 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren eines Gemisches von [Chinolyl-(2)]-hydrazin und Oxalsäurediäthylester mit Alkohol in der Kälte (MA., MEY., *B.* **33**, 1886). — Krystalle. F: 174—175°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Oxalsäure-bis-{β-[chinolyl-(2)]-hydrazid} $C_{20}H_{16}O_2N_6 = [NC_9H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von [Chinolyl-(2)]-hydrazin mit Oxalsäure-diäthylester auf 150° (MA., MEY., *B.* **33**, 1887). — Krystallinisches Pulver. F: 251°. Schwer löslich.

1-[Chinolyl-(2)]-semicarbazid $C_{10}H_{10}ON_4 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von salzsaurem [Chinolyl-(2)]-hydrazin und Kaliumcyanat in Wasser (MA., MEY., *B.* **33**, 1887). — Krystalle (aus Wasser). F: 202°. Löslich in heißem Wasser. — $2C_{10}H_{10}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{10}H_{10}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. F: 189°. Schwer löslich.

4-Phenyl-1-[chinolyl-(2)]-thiosemicarbazid $C_{16}H_{14}N_4S = NC_9H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Die wasserhaltige Verbindung entsteht aus [Chinolyl-(2)]-hydrazin und Phenylsenföl in Alkohol, die wasserfreie in trocknem Benzol (MA., MEY., *B.* **33**, 1887). — Blaßgelbe Krystalle mit $1H_2O$ (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 106°; dunkelgelbe, wasserfreie Krystalle (aus trocknem Benzol), die bei 144° unscharf schmelzen. Die wasserhaltige Verbindung verliert bei 100° das Wasser, geht aber beim Aufbewahren an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus 95%igem Alkohol wieder in das Hydrat über. Das Hydrat ist leicht löslich in Alkohol. — Spaltet beim Erhitzen auf 150° Anilin ab und geht in Naphtriazolylmercaptan (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3878) über. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_4S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 168—169°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

N.N'-Di-[chinolyl-(2)]-hydrazin, 2.2'-Hydrazochinolin $C_{18}H_{14}N_4$ = $[NC_9H_6 \cdot NH-]_2$. *B.* Neben [Chinolyl-(2)]-hydrazin beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit Hydrazin auf 140° (MA., MEY., *B.* **33**, 1894). Durch Reduktion von 2.2'-Azochinolin mit Zinkstaub und Essigsäure (MA., MEY.). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 229°. — Liefert beim Kochen der salzsauren Lösung mit Zinkstaub 2-Amino-chinolin. Wird beim Einleiten von nitrosen Gasen in die essigsaure Lösung zu 2.2'-Azochinolin oxydiert. — $C_{18}H_{14}N_4 + 2HCl$. Nadeln. F: 263°. Schwer löslich. — Pikrat $C_{18}H_{14}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 244° (Zers.).

2. ***5-Hydrazino-chinolin, [Chinolyl-(5)]-hydrazin*** $C_9H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 5-Amino-chinolin in Salzsäure und reduziert sodann mit Zinnchlorür und Salzsäure (DUFTON, *Soc.* **61**, 785). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 150—151°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol. — Bis-hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Bräunt sich bei 225° und schmilzt bei 248°.

H₂N·NH, N

Isopropyliden-[chinolyl-(5)]-hydrazin, Aceton-[chinolyl-(5)-hydrazon] $C_{12}H_{13}N_3$ = $NC_9H_6 \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus [Chinolyl-(5)]-hydrazin und Aceton (D., *Soc.* **61**, 787). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). F: 138—140°.

Benzal-[chinolyl-(5)]-hydrazin, Benzaldehyd-[chinolyl-(5)-hydrazon] $C_{16}H_{13}N_3$ = $NC_9H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [Chinolyl-(5)]-hydrazin und Benzaldehyd (D., *Soc.* **61**, 788). — Braune Würfel (aus Alkohol). F: 194°.

1-[Chinolyl-(5)]-semicarbazid $C_{10}H_{10}ON_4$ = $NC_9H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [Chinolyl-(5)]-hydrazin und Kaliumcyanat in Wasser (D., *Soc.* **61**, 786). — Prismen mit $1H_2O$ (aus Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zersetzt sich bei 255°.

Brenztraubensäure-[chinolyl-(5)-hydrazon] $C_{12}H_{11}O_2N_3$ = $NC_9H_6 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [Chinolyl-(5)]-hydrazin und Brenztraubensäure in Wasser (D., *Soc.* **61**, 786). — Hellrote, wasserhaltige Krystalle, die unter Wasserverlust gelb werden. F: 185°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3649).

HO₂C·C—NH, HC, N

3. ***6-Hydrazino-chinolin, [Chinolyl-(6)]-hydrazin*** $C_9H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der aus 6-Amino-chinolin erhältlichen Diazoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (KNUEPPEL, *A.* **310**, 82). — Das freie Hydrazin krystallisiert nicht und verharzt leicht. — $C_9H_9N_3 + HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

H₂N·NH, N

Benzal-[chinolyl-(6)]-hydrazin, Benzaldehyd-[chinolyl-(6)-hydrazon] $C_{16}H_{13}N_3$ = $NC_9H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem [Chinolyl-(6)]-hydrazin, Benzaldehyd und Natriumacetat in wäßriger Lösung (KN., *A.* **310**, 83). — Gelbrote Nadeln (aus Wasser), rubinrote, würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 203°.

1-[Chinolyl-(6)]-semicarbazid $C_{10}H_{10}ON_4$ = $NC_9H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem [Chinolyl-(6)]-hydrazin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (KN., *A.* **310**, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234°.

Brenztraubensäure-[chinolyl-(6)-hydrazon] $C_{12}H_{11}O_2N_3$ = $NC_9H_6 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem [Chinolyl-(6)]-hydrazin und Brenztraubensäure bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (KN., *A.* **310**, 84). — Hellgelbes Krystallpulver. F: 189°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{11}O_2N_3 + HCl$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 201°.

4. ***8-Hydrazino-chinolin, [Chinolyl-(8)]-hydrazin*** $C_9H_9N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 8-Amino-chinolin mit Zinnchlorür und Salzsäure (DUFTON, *Soc.* **59**, 757). — Nadeln. F: 64°. — $C_9H_9N_3 + 2HCl$. Gelbe Prismen.

N, H₂N·NH

1-[Chinolyl-(8)]-semicarbazid $C_{10}H_{10}ON_4$ = $NC_9H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Fällen von salzsaurem [Chinolyl-(8)]-hydrazin mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (D., *Soc.* **59**, 758). — Blättchen (aus Alkohol). F: 235° (Zers.).

Brenztraubensäure-[chinolyl-(8)-hydrazon] $C_{12}H_{11}O_2N_3$ = $NC_9H_6 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid scheidet sich beim Vermischen einer wäßr. Lösung von salzsaurem [Chinolyl-(8)]-hydrazin mit Brenztraubensäure aus; man zerlegt es durch Natriumacetat (D., *Soc.* **59**, 758). — Hellgelb. F: 174°. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3649).

HC, N, HO₂C·C—NH

2. Hydrazine $C_{10}H_{11}N_3$.

1. ***4-Hydrazino-2-methyl-chinolin, 4-Hydrazino-chinaldin, [2-Methyl-chinolyl-(4)]-hydrazin*** $C_{10}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Durch 5-stündiges Erhitzen von 4-Chlor-chinaldin mit dem 3-fachen Gewicht Hydrazinhydrat auf 150° (MARCKWALD, CHAIN, *B.* **33**, 1898). — Sternförmige Aggregate (aus Wasser). F: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol. — $C_{10}H_{11}N_3 + HCl$. *B.* Durch Eindampfen einer salzsauren Lösung von 4-Hydrazino-chinaldin (M., CH.). Krystalle. — $C_{10}H_{11}N_3 + 2HCl$. *B.* Durch Fällen einer alkoh. Lösung des Hydrazins mit konz. Salzsäure (M., CH.). Krystalle. Geht bei 100° sofort, beim Aufbewahren über Kali langsam in das HCl-ärmere Salz über.

4-Phenylhydrazino-2-methyl-chinolin, N-Phenyl-N'-[2-methyl-chinolyl-(4)]-hydrazin $C_{16}H_{15}N_3 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-chinaldin mit Phenylhydrazin auf 115° (EPHRAIM, *B.* **26**, 2227). — Krystalle (aus Benzol). F: 134° bis 135°. — Wird von Zinkstaub und Salzsäure in Anilin und 4-Amino-chinaldin gespalten.

Benzal-[2-methyl-chinolyl-(4)]-hydrazin, Benzaldehyd-[2-methyl-chinolyl-(4)-hydrazon] $C_{17}H_{15}N_3 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2-Methyl-chinolyl-(4)]-hydrazin und Benzaldehyd in Alkohol (MARCKWALD, CHAIN, *B.* **33**, 1899). — Gelbliche Krystalle. F: 161—162°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 130°.

4-Phenyl-1-[2-methyl-chinolyl-(4)]-thiosemicarbazid $C_{17}H_{16}N_4S = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2-Methyl-chinolyl-(4)]-hydrazin und Phenylsenföl in Alkohol (M., CH., *B.* **33**, 1899). — F: 139°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Brenztraubensäure-[2-methyl-chinolyl-(4)-hydrazon] $C_{13}H_{13}O_2N_3 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus essigsaurem [2-Methyl-chinolyl-(4)]-hydrazin und Brenztraubensäure in wäßr. Lösung (M., CH., *B.* **33**, 1899). — Gelbliche Krystalle. F: 197°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

2. ***2-Hydrazino-4-methyl-chinolin, 2-Hydrazino-lepidin, [4-Methyl-chinolyl-(2)]-hydrazin*** $C_{10}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 5-stündiges Erhitzen von 2-Chlor-lepidin mit der 5-fachen Menge Hydrazinhydrat auf 150° (MARCKWALD, CHAIN, *B.* **33**, 1895). — Krystalle (aus Wasser). F: 145—147°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — $C_{10}H_{11}N_3 + HCl$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser und konz. Salzsäure. — $2C_{10}H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

2-Phenylhydrazino-4-methyl-chinolin, N-Phenyl-N'-[4-methyl-chinolyl-(2)]-hydrazin $C_{16}H_{15}N_3 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-lepidin mit Phenylhydrazin (EPHRAIM, *B.* **25**, 2706). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. — Zerfällt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in 2-Amino-lepidin und Anilin.

Benzal-[4-methyl-chinolyl-(2)]-hydrazin, Benzaldehyd-[4-methyl-chinolyl-(2)-hydrazon] $C_{17}H_{15}N_3 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Methyl-chinolyl-(2)]-hydrazin und Benzaldehyd in Alkohol (MARCKWALD, CHAIN, *B.* **33**, 1896). — Krystalle. F: 150°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — $2C_{17}H_{15}N_3 + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle.

1-[4-Methyl-chinolyl-(2)]-semicarbazid $C_{11}H_{12}ON_4 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem [4-Methyl-chinolyl-(2)]-hydrazin und Kaliumcyanat in Wasser (M., CH., *B.* **33**, 1896). — Gelbe Krystalle (aus viel Alkohol). F: 215°. Sehr schwer löslich.

4-Phenyl-1-[4-methyl-chinolyl-(2)]-thiosemicarbazid $C_{17}H_{16}N_4S = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Methyl-chinolyl-(2)]-hydrazin und Phenylsenföl in Alkohol (M., CH., *B.* **33**, 1896). — Gelbe Krystalle. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Spaltet beim Erhitzen auf 180° Anilin ab unter Bildung von Methylnaphtriazolylmercaptan (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3878).

Brenztraubensäure-[4-methyl-chinolyl-(2)-hydrazon] $C_{13}H_{13}O_2N_3 = NC_9H_5(CH_3)\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Methyl-chinolyl-(2)]-hydrazin und Brenztraubensäure in sehr verd. Essigsäure (M., CH., *B.* **33**, 1896). — Krystalle mit $3H_2O$ (aus Essigsäure), die bei 105° wasserfrei werden und dann bei 215° schmelzen. Leicht löslich in heißem Alkohol.

N.N'-Bis-[4-methyl-chinolyl-(2)]-hydrazin, 4.4'-Dimethyl-[2.2'-hydrazochinolin], 2.2'-Hydrazolepidin $C_{20}H_{18}N_4 = [NC_9H_5(CH_3)\cdot NH-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-lepidin mit Hydrazinhydrat oder [4-Methyl-chinolyl-(2)]-hydrazin (MARCKWALD,

---

[1]) KOENIGS, v. LOESCH, *J. pr.* [2] **143** [1935], 59 halten diese Verbindung für ein Diaminochinaldin.

CHAIN, *B.* **33**, 1897). Durch Kochen von 2.2'-Azolepidin mit Salzsäure (M., CH.). — Gelbe Krystalle (aus sehr verd. Essigsäure). F: 265—270°. Sehr schwer löslich. — Liefert bei Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure 2-Amino-lepidin. Wird von nitrosen Gasen zu 2.2'-Azolepidin oxydiert. — $C_{20}H_{18}N_4 + 2HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser unter teilweiser Hydrolyse.

3. Monohydrazine $C_nH_{2n-13}N_3$.

3-Hydrazino-carbazol, [Carbazolyl-(3)]-hydrazin $C_{12}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Carbazol-Gerüst mit NH und ·NH·NH₂]

N-[Carbazolyl-(3)]-hydrazin-N'-sulfonsäure $C_{12}H_{11}O_3N_3S = NC_{12}H_8 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Man erhält das Natriumsalz durch Reduktion des entsprechenden carbazoldiazosulfonsauren Salzes mit Natriumamalgam bei höchstens 30° (RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1682). — $NaC_{12}H_{10}O_3N_3S$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

4. Monohydrazine $C_nH_{2n-15}N_3$.

2-Hydrazino-4-methyl-5.6-benzo-chinolin, 2-Hydrazino-5.6-benzo-lepidin $C_{14}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzochinolin mit CH₃, N und ·NH·NH₂]

2-Phenylhydrazino-4-methyl-5.6-benzo-chinolin („Naphthophenylhydrazochinaldin") $C_{20}H_{17}N_3 = NC_{13}H_7(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-5.6-benzo-lepidin (Bd. XXI, S. 472) mit Phenylhydrazin (EPHRAIM, *B.* **25**, 2708). — Blaßgelbe, unbeständige Krystalle (aus Benzol). F: 189°.

5. Monohydrazine $C_nH_{2n-17}N_3$.

1-Hydrazino-3-phenyl-isochinolin $C_{15}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Isochinolin mit ·C₆H₅, N und NH·NH₂]

1-Phenylhydrazino-3-phenyl-isochinolin $C_{21}H_{17}N_3 = NC_9H_5(C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-3-phenyl-isochinolin mit Phenylhydrazin auf 140° (EPHRAIM, *B.* **25**, 2709). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

B. Oxy-hydrazine.

1. Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen.

4-Phenylhydrazino-6-oxy-2-methyl-pyridin, γ-Phenylhydrazino-α'-oxy-α-picolin $C_{12}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dioxy-2-methylpyridin mit Phenylhydrazin im Rohr (SEDGWICK, COLLIE, *Soc.* **67**, 411). — Krystalle (aus Alkohol).

[Formel: Pyridin mit NH·NH·C₆H₅, HO·, N, ·CH₃]

2. Hydrazinoderivate der Dioxy-Verbindungen.

4-Phenylhydrazino-2.6-dioxy-pyridin bezw. 4-Phenylhydrazono-2.6-dioxopiperidin $C_{11}H_{11}O_2N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 2.4.6-Trioxy-pyridin (STOKES, v. PECHMANN, *B.* **19**, 2705). Man kocht 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin (Glutazin) mit Salzsäure und versetzt

[Formeln: I. Pyridin mit NH·NH·C₆H₅, HO·, N, ·OH; II. N·NH·C₆H₅ an C, H₂C—C—CH₂, OC—NH—CO]

sodann mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure und mit Natriumacetat (STOKES, v. PECHMANN, *B.* **19**, 2705). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 230° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in heißem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol; sehr schwer löslich in verd. Säuren.

C. Oxo-hydrazine.

3.4-Bis-phenylhydrazino-2.5-dioxo-Δ^3-pyrrolin, Bis-phenylhydrazino-maleinsäure-imid $C_{16}H_{15}O_2N_5$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C{=}C\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (darunter: $OC\cdot NH\cdot CO$). Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXI, S. 402.

D. Hydrazino-carbonsäuren.

Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$.

1. Hydrazinoderivate der Pyridin-carbonsäure-(3) $C_6H_5O_2N$ (S. 38).

6-Hydrazino-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Hydrazino-nicotinsäure $C_6H_7O_2N_3$, Formel I. *B.* Durch Kochen ihres Hydrazids (s. u.) mit 25%iger Salzsäure (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1113). Eine weitere Bildung s. bei dem Hydrazid. — Krystalle (aus verd.

I. $H_2N\cdot NH\cdot$ [Pyridinring mit N] $\cdot CO_2H$ II. [Pyridinring mit $\cdot CO_2H$; N=C–N, N=CH] III. [Pyridinring mit $\cdot CO_2H$; N–N, N=N]

Essigsäure). F: 283°. Schwer löslich. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° 6-Oxy-nicotinsäure. Beim Kochen mit Ameisensäure entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3902). Wird von salpetriger Säure in die Verbindung der Formel III (Syst. No. 4173) übergeführt. — $2C_6H_7O_2N_3 + H_2SO_4$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Hydrazid $C_6H_9ON_5 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot NH_2)\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Chlor-nicotinsäure mit 50%igem wäßr. Hydrazinhydrat auf 120—125°, neben kleinen Mengen der freien Säure (M., R., *B.* **36**, 1111). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Essigsäure). F: 217—218°. Sehr schwer löslich. Wird nur schwer wasserfrei. — $C_6H_9ON_5 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure und Alkohol. — Pikrat $C_6H_9ON_5 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 192—193° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

6-Benzalhydrazino-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Benzalhydrazino-nicotinsäure $C_{13}H_{11}O_2N_3 = NC_5H_3(CO_2H)\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Hydrazino-nicotinsäure und Benzaldehyd (M., R., *B.* **36**, 1114). — Gelb. F: 281° (Zers.). Schwer löslich.

Benzalhydrazid $C_{20}H_{17}ON_5 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln des Hydrazids mit Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (M., R., *B.* **36**, 1112). — Gelbe Krystalle. Schmilzt gegen 313°. Schwer löslich.

6-Cinnamalhydrazino-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Cinnamalhydrazino-nicotinsäure $C_{15}H_{13}O_2N_3 = NC_5H_3(CO_2H)\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Hydrazino-nicotinsäure und Zimtaldehyd (M., R., *B.* **36**, 1114). — F: 263—264°.

Cinnamalhydrazid $C_{24}H_{21}ON_5 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazid und Zimtaldehyd in essigsaurer Lösung (M., R., *B.* **36**, 1113). — F: 265°.

6-Semicarbazino-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Semicarbazino-nicotinsäure $C_7H_8O_3N_4 = NC_5H_3(CO_2H)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurer 6-Hydrazino-nicotinsäure und Kaliumcyanat in Wasser (M., R., *B.* **36**, 1114). — Krystalle. F: 277—278°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — $C_7H_8O_3N_4 + HCl$. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und verd. Salzsäure.

6-[4-Phenyl-thiosemicarbazino]-pyridin-carbonsäure-(3)-[β-anilinothioformyl-hydrazid] $C_{20}H_{19}ON_7S_2 = NC_5H_3(CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen einer Eisessig-Lösung von 6-Hydrazino-nicotinsäure-hydrazid mit Phenyl-

senföl (M., R., *B.* **36**, 1113). — Gelbe Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 170—171°. Schwer löslich. — Pikrat $C_{20}H_{19}ON_7S_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Essigsäure). F: 160—161°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

2. Hydrazinoderivat der 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) $C_8H_9O_2N$ (S. 52).

4-Hydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-hydroxymethylat, γ-Hydrazino-α.α'-lutidin-[β-carbonsäure-äthylester]-hydroxymethylat $C_{11}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. Das jodwasserstoffsaure Salz s. unter dem Hydrazon des 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylesters, S. 302.

(Formel: NH·NH₂; ·CO₂·C₂H₅; CH₃·N·CH₃; HO CH₃)

4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), γ-Phenylhydrazino-α.α'-lutidin-β-carbonsäure bezw. Phenylhydrazon der 2.6-Dimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{15}O_2N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit Phenylhydrazin (MICHAELIS, v. AREND, *B.* **36**, 517) oder des Äthylesters dieser Säure mit Phenylhydrazin (M., v. A.; M., *A.* **366**, 359) in Alkohol auf 150° (M.) und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser (M., v. A.). — Gelbes, krystallinisches Pulver (aus Alkohol), gelbe Nädelchen (aus alkal. Lösung + Essigsäure). F: 176—177° (Aufschäumen) (M., v. A.). Schwer löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und kaltem Wasser, leichter in Alkohol (M., v. A.). — Liefert bei längerem Erhitzen auf 130—140° die Verbindung der Formel III (Syst. No. 3875) (M., v. A.; M., *A.* **366**, 360). Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120° die Verbindung der Formel IV

(Formeln: I. NH·NH·C₆H₅; ·CO₂H; CH₃·N·CH₃ — II. N·NH·C₆H₅; ·CO₂H; CH₃·NH·CH₃ — III. HN—N·C₆H₅; CO; CH₃·N·CH₃ — IV. N—N·C₆H₅; =CCl; CH₃·N·CH₃ — V. CH₃·N—N·C₆H₅; CO; CH₃·N·CH₃)

(Syst. No. 3805) (M., v. A.). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat und Fällen der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge oder auch beim Aufbewahren mit Methyljodid in stark alkal. Lösung die Verbindung der Formel V (Syst. No. 3875) (M., *A.* **366**, 387); beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad oder auf 150° oder beim Erhitzen mit Dimethylsulfat und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid entsteht eine gelbe, bei 288° schmelzende Verbindung (Jodmethylat?) (M., *A.* **366**, 362), die in wäßr. Lösung auf Zusatz von Natronlauge gleichfalls die Verbindung der Formel V liefert (M., *A.* **366**, 387). — $C_{14}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Braune Blättchen (aus Salzsäure). Schmilzt nicht bei 360°; schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Alkohol (M., v. A.). — $2C_{14}H_{15}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen (M., *A.* **366**, 361).

Jodäthylat $C_{16}H_{20}O_2N_3I = C_{14}H_{15}O_2N_3 + C_2H_5 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Phenylhydrazino-α.α'-lutidin-β-carbonsäure mit Äthyljodid auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **366**, 363). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 218°. — Beim Fällen der wäßr. Lösung mit Natronlauge entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3875).

(Formel: N(C₂H₅)—CO >N·C₆H₅; CH₃·N·CH₃)

Jodpropylat $C_{17}H_{22}O_2N_3I = C_{14}H_{15}O_2N_3 + C_3H_7I$. *B.* Analog dem Jodäthylat (M.). — Gelbe Nadeln. F: 207°.

Chlorbenzylat $C_{21}H_{22}O_2N_3Cl = C_{14}H_{15}O_2N_3 + C_7H_7Cl$. *B.* Analog dem Jodäthylat (M.). — Blättchen. F: 252°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Bromphenacylat $C_{22}H_{22}O_3N_3Br = C_{14}H_{15}O_2N_3 + C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Phenylhydrazino-α.α'-lutidin-β-carbonsäure mit Phenacylbromid in Alkohol auf dem Wasserbad (M., *A.* **366**, 364). — Prismen (aus Wasser und Alkohol). F: 288°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, γ-Phenylhydrazino-α.α'-lutidin-β-carbonsäure-äthylester $C_{16}H_{19}O_2N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **366**, 361). — Prismen (aus Äther). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Äther. — Beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd entsteht γ-Benzolazo-α.α'-lutidin-carbonsäure-äthylester.

4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-hydroxymethylat, γ-Phenylhydrazino-α.α'-lutidin-[β-carbonsäure-äthylester]-hydroxymethylat $C_{17}H_{23}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. Das jodwasserstoffsaure Salz s. unter dem Phenylhydrazon des 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylesters, S. 302.

4-o-Tolylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, γ-o-Tolylhydrazino-α.α'-lutidin-β-carbonsäure-äthylester $C_{17}H_{21}O_2N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit o-Tolylhydrazin (MICHAELIS, *A.* **366**, 375). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 108°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Leitet man in die durch Verseifung des Esters mit Alkali erhaltene Lösung Kohlendioxyd, so entsteht die Verbindung der Formel I (Syst. No. 3875). I. Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150° die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3805) (M., *A.* **366**, 405). II.

4-p-Tolylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), γ-p-Tolylhydrazino-α.α'-lutidin-β-carbonsäure $C_{15}H_{17}O_2N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CO_2H) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit p-Tolylhydrazin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (M., *A.* **366**, 372). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol oder aus Natronlauge durch Essigsäure). F: 283°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3805) (M., *A.* **366**, 401). — Silbersalz. Hellgelber Niederschlag. — $C_{15}H_{17}O_2N_3 + HCl + H_2O$. Blaßgelbe Nadeln. F: 270°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer löslich in Salzsäure. — $C_{15}H_{17}O_2N_3 + HgCl_2$. Nadeln. F: 131°. — $2C_{15}H_{17}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Jodmethylat $C_{16}H_{20}O_2N_3I = C_{15}H_{17}O_2N_3 + CH_3I$. *B.* Beim Erhitzen der obigen Säure mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad (M., *A.* **366**, 374). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 236°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Natronlauge die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3875) (M., *A.* **366**, 395).

4-p-Tolylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, γ-p-Tolylhydrazino-α.α'-lutidin-β-carbonsäure-äthylester $C_{17}H_{21}O_2N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der γ-p-Tolylhydrazino-α.α'-lutidin-β-carbonsäure mit Äthyljodid auf 100° (M., *A.* **366**, 373). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°. Unlöslich in Wasser.

4-β-Naphthylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), γ-Naphthylhydrazino-α.α'-lutidin-β-carbonsäure $C_{18}H_{17}O_2N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CO_2H) \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit β-Naphthylhydrazin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (M., *A.* **366**, 377). — Gelbe Nadeln mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: 288°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120° die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3805) (M., *A.* **366**, 396, 406). — $C_{18}H_{17}O_2N_3 + HCl$. Schwer löslich in verd. Salzsäure.

4-[β-(2-Carboxy-phenyl)-hydrazino]-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), γ-[β-(2-Carboxy-phenyl)-hydrazino]-α.α'-lutidin-β-carbonsäure $C_{15}H_{15}O_4N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CO_2H) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3888) mit 10%iger Natronlauge (M., *A.* **366**, 368). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 285° unter Übergang in die Ausgangsverbindung. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $NaC_{15}H_{14}O_4N_3 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $AgC_{15}H_{14}O_4N_3$. Blaßgelber, unlöslicher Niederschlag. — $Ba(C_{15}H_{14}O_4N_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — $C_{15}H_{15}O_4N_3 + HCl$. Hellgraue Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_{15}H_{15}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Jodmethylat $C_{16}H_{18}O_4N_3I = C_{15}H_{15}O_4N_3 + CH_3I$. *B.* Beim Erhitzen der obigen Säure mit Methyljodid auf 100° (M., *A.* **366**, 370). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4-[β-(2-Carbäthoxy-phenyl)-hydrazino]-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), γ-[β-(2-Carbäthoxy-phenyl)-hydrazino]-α.α'-lutidin-β-carbonsäure $C_{17}H_{19}O_4N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CO_2H)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der γ-[β-(2-Carboxy-phenyl)-hydrazino]-α.α'-lutidin-β-carbonsäure und Äthyljodid (MICHAELIS, *A.* **366**, 369). — Gelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 285° unter Bildung der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3888). Schwer löslich in Alkohol.

4-[β-(2-Carboxy-phenyl)-hydrazino]-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, γ-[β-(2-Carboxy-phenyl)-hydrazino]-α.α'-lutidin-β-carbonsäure-äthylester $C_{17}H_{19}O_4N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben der Verbindung nebenstehender Formel beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit 2-Hydrazino-benzoesäure auf 200° (M., *A.* **366**, 365). — Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 280° und schmilzt bei 285° unter Übergang in die obengenannte Anhydroverbindung. — $NH_4C_{17}H_{18}O_4N_3$. Rotgelbes, krystallinisches Pulver (aus Wasser). Schmilzt bei 189—190° unter Abgabe von Ammoniak.

4-[β-(3-Carboxy-phenyl)-hydrazino]-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, γ-[β-(3-Carboxy-phenyl)-hydrazino]-α.α'-lutidin-β-carbonsäure-äthylester $C_{17}H_{19}O_4N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit 3-Hydrazino-benzoesäure auf 160° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (M., *A.* **366**, 370). — Gelbes, krystallinisches Pulver. Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Unlöslich in fast allen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120° die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3805) (M., *A.* **366**, 399).

IX. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus R·N:NH ableitbar sind; vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Zur Nomenklatur vgl. Bd. XVI, S. 1—6.

A. Mono-azo-derivate der Stammkerne.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-3}N_3 = NC_nH_{2n-4}\cdot N:NH$.

1. α-Pyrryldiimid $C_4H_5N_3 = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot N:NH \end{matrix}$.

Phenyl-α-pyrryl-diimid, 2-Benzolazo-pyrrol $C_{10}H_9N_3 = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 2-Phenylhydrazono-pyrrolenin $\begin{matrix} HC{=\!=}CH \\ HC:N\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, Bd. XXI, S. 267.

2-Benzolazo-1-methyl-pyrrol $C_{11}H_{11}N_3 = \begin{matrix} HC\text{————}CH \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2-Benzolazo-pyrrol mit überschüssigem Methyljodid und konz. Kalilauge (Plancher, Soncini, *G.* 32 II, 464). — Rötliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{21}: 140°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Anilin. — Pikrat $C_{11}H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 151°.

2-Benzolazo-1-phenyl-pyrrol $C_{16}H_{13}N_3 = \begin{matrix} HC\text{————}CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Die von O. Fischer, Hepp (*B.* 19, 2256) mit dieser Formel beschriebene Verbindung ist von Plancher, Ghigi, *G.* 55 [1925], 49, 757 als 5-Benzolazo-2-phenyl-pyrrol bezw. 5-Phenylhydrazono-2-phenyl-pyrrolenin erkannt worden und dementsprechend Bd. XXI, S. 322 eingeordnet.

p-Tolyl-α-pyrryl-diimid, 2-p-Toluolazo-pyrrol $C_{11}H_{11}N_3 = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 2-p-Tolylhydrazono-pyrrolenin $\begin{matrix} HC{=\!=}CH \\ HC:N\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$, Bd. XXI, S. 267.

2-p-Toluolazo-1-äthyl-pyrrol $C_{13}H_{15}N_3 = \begin{matrix} HC\text{————}CH \\ HC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Äthyl-pyrrol und p-Toluoldiazoniumchlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (O. Fischer, Hepp, *B.* 19, 2257). — Rote Prismen (aus verd. Alkohol). F: 62°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in verd. Salzsäure mit rotgelber Farbe. — Gibt mit p-Toluoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol 2.5-Bis-p-toluolazo-1-äthyl-pyrrol (S. 582).

α-Naphthyl-α-pyrryl-diimid, 2-α-Naphthalinazo-pyrrol $C_{14}H_{11}N_3 = \begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot N:N\cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 2-α-Naphthylhydrazono-pyrrolenin $\begin{matrix} HC{=\!=}CH \\ HC:N\cdot C:N\cdot NH\cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$, Bd. XXI, S. 267.

β-Naphthyl-α-pyrryl-diimid, 2-β-Naphthalinazo-pyrrol $C_{14}H_{11}N_3 = \begin{array}{l} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot N:N\cdot C_{10}H_7 \end{array}$. Vgl. hierzu 2-β-Naphthylhydrazono-pyrrolenin $\begin{array}{l} HC{=\!=}CH \\ HC:N\cdot C:N\cdot NH\cdot C_{10}H_7 \end{array}$, Bd. XXI, S. 267.

2-β-Naphthalinazo-1-äthyl-pyrrol $C_{16}H_{15}N_3 = \begin{array}{l} HC\text{——}CH \\ HC\cdot N(C_2H_5)\cdot C\cdot N:N\cdot C_{10}H_7 \end{array}$. *B.* Aus 1-Äthyl-pyrrol und β-Naphthalindiazoniumchlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2258). — Rote Tafeln. F: 74°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelrotgelber Farbe. Ziemlich schwer löslich in verd. Salzsäure.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[1-phenyl-pyrrol] $C_{16}H_{13}O_3N_3S = \begin{array}{l} HC\text{——}CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \end{array}$. *B.* Das Natriumsalz bildet sich beim Versetzen einer Lösung von N-Phenyl-pyrrol in Eisessig mit einer Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure in der berechneten Menge Natronlauge und Zugeben von Soda zur Reaktions-Lösung (KHOTINSKY, SOLOWEITSCHIK, *B.* **42**, 2512). — $NaC_{16}H_{12}O_3N_3S$. Goldbraune Krystalle (aus konz. Soda-Lösung). Verkohlt bei 275—285°. Löslich in Wasser und Alkohol mit gelber, in Essigsäure mit roter Farbe. Zersetzt sich rasch bei Gegenwart von Spuren einer Säure.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 2⟩-pyrrol, Pyrrol-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{12}H_{14}N_4 = \begin{array}{l} HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Aus diazotiertem N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin und überschüssigem Pyrrol in sehr verd. Natronlauge und etwas Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2257). — Grünschillernde Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 159°. Löst sich in sehr verd. Salzsäure mit grasgrüner, in konz. Salzsäure mit grünlichgelber Farbe.

Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 2⟩-1-phenyl-pyrrol] $C_{32}H_{24}N_6 = \left[\begin{array}{l} HC\text{——}CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_4- \end{array}\right]_2$. *B.* Durch Kuppeln von N-Phenyl-pyrrol mit Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4′) (KHOTINSKY, SOLOWEITSCHIK, *B.* **42**, 2511). — Ziegelrote Substanz. F: 178°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Essigsäure.

3.3′-Dimethyl-diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 2⟩-1-phenyl-pyrrol] $C_{34}H_{28}N_6 = \left[\begin{array}{l} HC\text{——}CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)- \end{array}\right]_2$. *B.* Durch Kuppeln von N-Phenyl-pyrrol mit 3.3′-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4′) (KHOTINSKY, SOLOWEITSCHIK, *B.* **42**, 2512). — Dunkelrote Substanz. Verkohlt oberhalb 115°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Essigsäure und Chloroform. Verharzt beim Erwärmen in Essigsäure oder in Chloroform.

2. Verbindungen $C_6H_9N_3$.

1. *[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-diimid* $C_6H_9N_3 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{——}CH \\ HN:N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$.

5-Benzolazo-2.4-dimethyl-pyrrol $C_{12}H_{13}N_3 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{——}CH \\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 5-Phenylhydrazono-2.4-dimethyl-pyrrolenin $\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=\!=}CH \\ C_6H_5\cdot HN\cdot N:C\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$, Bd. XXI, S. 273.

2. *[2.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-diimid* $C_6H_9N_3 = \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot N:NH \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$.

3-Benzolazo-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{12}H_{13}N_3 = \begin{array}{l} HC\text{——}C\cdot N:N\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 3-Phenylhydrazono-2.5-dimethyl-pyrrolenin $\begin{array}{l} HC\text{——}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C\cdot N:C\cdot CH_3 \end{array}$, Bd. XXI, S. 274.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-5}N_3 = NC_nH_{2n-6}\cdot N:NH$.

1. β-Pyridyldiimid $C_5H_5N_3$, Formel I.

I. (Pyridinring)·N:NH   II. (Pyridinring)·N:N·(Benzolring)·OH, OH

Pyridin-⟨3 azo 4⟩-resorcin $C_{11}H_9O_2N_3$, Formel II. *B.* Beim Kuppeln von diazotiertem 3-Amino-pyridin mit Resorcin in alkal. Lösung (MOHR, *B.* **31**, 2495). — Braune Tafeln und Prismen (aus 25%/₀iger Essigsäure). F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Salzsäure mit gelb- bis olivbrauner Farbe, in verd. Natronlauge oder Ammoniak mit dunkelrotbrauner Farbe. — Färbt Wolle und Seide in saurer und alkalischer Lösung gelbbraun.

3-Benzolazo-6-chlor-pyridin $C_{11}H_8N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von 6-Chlor-3-amino-pyridin (S. 432) mit Nitrosobenzol in Eisessig (MILLS, WIDDOWS, *Soc.* **93**, 1380). Beim Erhitzen von 5-Benzolazo-2-oxy-pyridin (S. 583) mit Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von wenig Phosphoroxychlorid auf 115° (M., W.). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 108° bis 109°. Schwer löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Aceton, leicht in Benzol. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° 5-Benzolazo-2-oxy-pyridin.

Cl·(Pyridinring)·N:N·C_6H_5

2. [2.6-Dimethyl-pyridyl-(4)]-diimid $C_7H_9N_3$, Formel III.

III. N:NH, CH_3·(Pyridinring)·CH_3 IV. N:N·C_6H_5, CH_3·(Pyridinring)·CH_3

4-Benzolazo-2.6-dimethyl-pyridin, γ-Benzolazo-α.α′-lutidin $C_{13}H_{13}N_3$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin (S. 563) mit gelbem Quecksilberoxyd in Alkohol (MARCKWALD, RUDZIK, *B.* **36**, 1119). — Tiefrote Krystalle (aus Ligroin). F: 62° bis 63°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Wasser. — Gibt mit Reduktionsmitteln, wie Schwefelwasserstoff oder Zinkstaub und Essigsäure wieder 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin. — $2C_{13}H_{13}N_3 + H_2Cr_2O_7$. Dunkelorangerote Nadeln. — $2C_{13}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelorangefarbene Blättchen. F: 200°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

3. Verbindungen $C_nH_{2n-7}N_3 = NC_nH_{2n-8}\cdot N:NH$.

1. Verbindungen $C_9H_{11}N_3$.

1. ***[1.2.3.4-Tetrahydro-chinolyl-(6)]-diimid*** $C_9H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel.

HN:N·(Tetrahydrochinolin: CH_2, CH_2, CH_2, NH)

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolin] $C_{15}H_{15}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-hydrochlorid und p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (BAMBERGER, *A.* **257**, 24). — Dunkelblaue Nadeln (aus Wasser). Löslich in Wasser mit roter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung 6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 439).

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N$·(Tetrahydrochinolin: CH_2, CH_2, CH_2, NH)

2. ***[2-Methyl-indolinyl-(5)]-diimid*** $C_9H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel.

HN:N·(Indolin: CH_2, CH·CH_3, NH)

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-methyl-indolin] $C_{15}H_{15}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N$·(Indolin: CH_2, CH·CH_3, NH)

Violette Form. *B.* Aus 1 Tl. 2-Methyl-indolin und 1,35 Tln. p-Diazobenzolsulfonsäure in 7 Tln. Wasser unter Kühlung, neben geringen Mengen der grünen Form (BAMBERGER, ZUMBRO, *B.* **26**, 1288). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 260°. Löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in heißer Salzsäure 5-Amino-2-methyl-indolin (S. 440) und Sulfanilsäure. Färbt Wolle und Seide in saurem Bade hellrot.

Grüne Form. *B.* Aus 1 Tl. 2-Methyl-indolin und 1,37 Tln. p-Diazobenzolsulfonsäure in 1 Tl. 40%/₀iger Salzsäure und 30 Tln. Wasser, neben geringen Mengen der violetten Form (BAMBERGER, ZUMBRO, *B.* **26**, 1289). — Krystallinisch, grünglänzend. Wird beim Kochen

mit Alkohol braunrot, beim Stehenlassen an der Luft wieder grün. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bilden sich 5-Amino-2-methyl-indolin und Sulfanilsäure.

2. Verbindungen $C_{10}H_{13}N_3$.

1. *[6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(8)]-diimid* $C_{10}H_{13}N_3$, Formel I.

I. CH_3 · … CH_2 — CH_2, NH — CH_2; HN:N

II. CH_3 · … CH_2 — CH_2, NH — CH_2; $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin] $C_{16}H_{17}O_3N_3S$, Formel II. *B.* Aus 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-hydrochlorid und p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Salzsäure (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2069). — Dunkelviolettes Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Schwer löslich in Wasser mit roter Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren in Violett umschlägt. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien mit roter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender verdünnter Natronlauge 8-Amino-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (S. 440). — Färbt Wolle und Seide in saurem Bade bordeauxrot.

2. *[8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(6)]-diimid* $C_{10}H_{13}N_3$, Formel III.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin] $C_{16}H_{17}O_3N_3S$, Formel IV. *B.* Aus 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-hydrochlorid und p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2064). — Dunkelviolette

III. HN:N · … CH_2 — CH_2, NH — CH_2; CH_3

IV. $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ · … CH_2 — CH_2, NH — CH_2; CH_3

Nadeln (aus alkal. Lösung durch Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit fuchsinroter, schwer in heißem Wasser mit orangeroter Farbe. Leicht löslich in Alkalien. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Salzsäure 6-Amino-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 441). — Färbt Seide und Wolle in saurem Bade orangegelb.

3. [2.3.3-Trimethyl-indolinyl-(5)]-diimid $C_{11}H_{15}N_3$, Formel V.

5-Benzolazo-1.2.3.3-tetramethyl-indolin $C_{18}H_{21}N_3$, Formel VI. *B.* Aus 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin (Bd. XX, S. 295) und Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer

V. HN:N · … $C(CH_3)_2$, NH — $CH \cdot CH_3$

VI. $C_6H_5 \cdot N:N$ · … $C(CH_3)_2$, $N(CH_3)$ — $CH \cdot CH_3$

Lösung (ZATTI, FERRATINI, *G.* **21** II, 324). — Öl. Löslich in Äther. — Pikrat $C_{18}H_{21}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Rotviolette Tafeln (aus Alkohol). F: 170° (Zers.).

4. Verbindungen $C_nH_{2n-9}N_3 = NC_nH_{2n-10} \cdot N:NH$.

1. [2-Methyl-indolyl-(3)]-diimid $C_9H_9N_3$, Formel VII.

3-Benzolazo-2-methyl-indol, Benzolazo-methylketol $C_{15}H_{13}N_3$, Formel VIII. Vgl. hierzu 3-Phenylhydrazono-2-methyl-indolenin, Formel IX, Bd. XXI, S. 312.

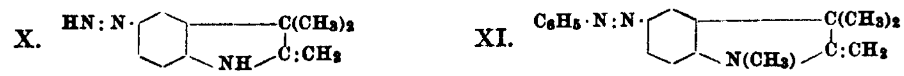
VII. … C·N:NH, NH — C·CH_3

VIII. … C·N:N·C_6H_5, NH — C·CH_3

IX. … C:N·NH·C_6H_5, N = C·CH_3

2. [3.3-Dimethyl-2-methylen-indolinyl-(5)]-diimid $C_{11}H_{13}N_3$, Formel X.

5-Benzolazo-1.3.3-trimethyl-2-methylen-indolin $C_{18}H_{19}N_3$, Formel XI. *B.* Aus 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin (Bd. XX, S. 324) und Benzoldiazoniumchlorid in Essig-



säure bei Gegenwart von Natriumacetat (FERRATINI, *G.* **24** II, 195). — Unbeständig. — Pikrat $C_{18}H_{19}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209° (Zers.).

3. Verbindung $C_{13}H_{17}N_3$, Formel I.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-oktahydro-(benzo-1′.2′:7.8-chinolin)], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[7.8-tetramethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin] („Oktahydro-naphthochinolin-azobenzolsulfonsäure") $C_{19}H_{21}O_3N_3S$, Formel II. *B.* Aus 1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-Oktahydro-[benzo-1′.2′:7.8-chinolin]

I. HN:N· ; CH_2 ; CH_2 ; H_2C ; NH ; CH_2 ; H_2C ; CH_2 ; CH_2

II. $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N\cdot$; CH_2 ; CH_2 ; H_2C ; NH ; CH_2 ; H_2C ; CH_2 ; CH_2

(Bd. XX, S. 335) und p-Diazobenzolsulfonsäure in schwach saurer Lösung (BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2490). — Violette Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in Alkalien mit dunkelroter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure 6-Amino-1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-oktahydro-[benzo-1′.2′:7.8-chinolin] (S. 442). — Färbt Wolle und Seide in saurem Bade hellrot.

4. Verbindung $C_{14}H_{19}N_3$, Formel III.

8-Benzolazo-2-methyl-1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-oktahydro-[benzo-1′.2′:5.6-chinolin], 8-Benzolazo-5.6-tetramethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin („Phenylazo-oktahydro-naphthochinaldin") $C_{20}H_{23}N_3$, Formel IV. *B.* Aus 2-Methyl-1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-oktahydro-[benzo-1′.2′:5.6-chinolin]-hydrochlorid und Benzoldiazoniumnitrat in verd. Alkohol (BAMBERGER, STRASSER, *B.* **24**, 2666). — Dunkelrubinrote Prismen. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, löslich in siedendem Alkohol mit roter Farbe, unlöslich in Wasser. Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Wasser grün.

III. H_2C ; CH_2 ; CH_2 ; H_2C ; CH_2 ; CH_2 ; NH ; $CH \cdot CH_3$; HN:N

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-[2-methyl-1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-oktahydro-(benzo-1′.2′:5.6-chinolin)], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-[5.6-tetramethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin] („Sulfophenylazo-oktahydro-naphthochinaldin") $C_{20}H_{23}O_3N_3S$, Formel V. *B.* Aus 2-Methyl-1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-oktahydro-[benzo-1′.2′:5.6-chino-

IV. H_2C ; CH_2 ; CH_2 ; H_2C ; CH_2 ; CH_2 ; NH ; $CH \cdot CH_3$; $C_6H_5 \cdot N:N$

V. H_2C ; CH_2 ; CH_2 ; H_2C ; CH_2 ; CH_2 ; NH ; $CH \cdot CH_3$; $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N$

lin] und p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser und wenig Salzsäure (BAMBERGER, STRASSER, *B.* **24**, 2667). — Grünschwarzes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol mit tief himbeerroter, löslich in Alkalien mit dunkelbordeauxroter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in alkal. Lösung nicht näher beschriebenes 8-Amino-2-methyl-1.2.3.4.3′.4′.5′.6′-oktahydro-[benzo-1′.2′:5.6-chinolin], das beim Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig Natriumacetat α-Methyl-ar-oktahydro-β-naphthochinaldimidazol (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3485) gibt.

H_2C ; CH_2 ; CH_2 ; H_2C ; CH_2 ; CH_2 ; N ; $CH \cdot CH_3$; N═══C·CH_3

5. Verbindungen $C_nH_{2n-11}N_3 = NC_nH_{2n-12} \cdot N:NH$.

1. Verbindungen $C_9H_7N_3$.

1. ***[Chinolyl-(2)]-diimid*** $C_9H_7N_3$, Formel VI.

Phenyl-[chinolyl-(2)]-diimid, 2-Benzolazo-chinolin $C_{15}H_{11}N_3$, Formel VII. *B.* Aus 2-Phenylhydrazino-chinolin (S. 564) und überschüssigem Ferrichlorid in Eisessig (EPHRAIM, *B.* **24**, 2819). — Rote Nadeln. F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

VI. N ; ·N:NH

VII. N ; ·N:N·C_6H_5

Di-[chinolyl-(2)]-diimid, 2.2′-Azochinolin $C_{18}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von 2.2′-Hydrazochinolin (S. 565) in 50%iger Essigsäure (MARCKWALD, MEYER, *B.* **33**, 1894). — Ziegelrote Blättchen. F: 230—231°; ist unzersetzt

N ; ·N:N· ; N

sublimierbar (MA., MEY.). Löslich in heißem Alkohol mit tiefroter Farbe, schwer löslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren mit roter Farbe (MA., MEY.). — Ist beständig gegen kochende Salzsäure (MA., CHAIN, *B.* **33**, 1898). Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu 2.2′-Hydrazochinolin reduziert (MA., MEY.). — $2C_{18}H_{12}N_4 + H_2Cr_2O_7$. Braunroter, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich gegen 300° (MA., MEY.). — $C_{18}H_{12}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen (MA., MEY.).

2. ***[Chinolyl-(6)]-diimid*** $C_9H_7N_3$, Formel I.

Chinolin-⟨6 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{17}H_{16}N_4$, Formel II. *B.* Aus diazotiertem 6-Amino-chinolin und der berechneten Menge Dimethylanilin in Eisessig (KNUEPPEL, *A.* **310**, 87). — Gelbbrauner Niederschlag. Verharzt rasch. — $C_{17}H_{16}N_4 + 2HCl$. Stahlblaue Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und verd. Salzsäure mit carminroter Farbe.

I. HN:N· (Chinolinring, N)   II. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot$ (Chinolinring, N)

Di-[chinolyl-(6)]-diimid, 6.6′-Azochinolin $C_{18}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6-Amino-chinolin bei der Reduktion von 6-Nitro-chinolin mit Eisenpulver in Gegenwart von Calciumchlorid in siedendem 70%igem Alkohol (KNUEPPEL, *A.* **310**, 75, 84). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 248°. Leicht löslich in verd. Säuren mit gelbroter Farbe.

(Formel: ·N:N· zwischen zwei Chinolinringen, N, N)

2. Verbindungen $C_{10}H_9N_3$.

1. ***[5-Phenyl-pyrryl-(2)]-diimid*** $C_{10}H_9N_3 = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ HN:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

5-Benzolazo-2-phenyl-pyrrol $C_{16}H_{13}N_3 = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ C_6H_5\cdot N:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 5-Phenylhydrazono-2-phenyl-pyrrolenin $\begin{matrix} HC{=\!=}CH \\ C_6H_5\cdot HN\cdot N:\overset{|}{C}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, Bd. XXI, S. 322.

2. ***[4-Methyl-chinolyl-(2)]-diimid*** $C_{10}H_9N_3$, Formel III.

2-Benzolazo-4-methyl-chinolin, 2-Benzolazo-lepidin $C_{16}H_{13}N_3$, Formel IV. *B.* Bei der Oxydation von 2-Phenylhydrazino-4-methyl-chinolin (S. 566) mit Ferrichlorid in Eisessig (EPHRAIM, *B.* **25**, 2706). — Orangerote Nadeln. F: 98°.

III. (CH_3; Chinolinring, N; ·N:NH)   IV. (CH_3; Chinolinring, N; $\cdot N:N\cdot C_6H_5$)

4.4′-Dimethyl-[2.2′-azochinolin], 2.2′-Azolepidin $C_{20}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die essigsaure Lösung von 4.4′-Dimethyl-[2.2′-hydrazochinolin] (MARCKWALD, CHAIN, *B.* **33**, 1898). — Ziegelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 235°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in verd. Mineralsäuren. — Beim Kochen mit Salzsäure bildet sich unter Entwicklung von Chlor 4.4′-Dimethyl-[2.2′-hydrazochinolin]. — **Pikrat** $C_{20}H_{16}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Krystalle.

(Formel: CH_3, CH_3; zwei Chinolinringe, N ·N:N· N)

3. ***[8-Methyl-chinolyl-(5)]-diimid*** $C_{10}H_9N_3$, Formel V.

8.8′-Dimethyl-[5.5′-azochinolin] $C_{20}H_{16}N_4$, Formel VI. *B.* Neben anderen Produkten aus 5-Nitro-8-methyl-chinolin bei der Reduktion mit Eisenfeile und Salzsäure (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3677) oder bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung (ELBS, *Z. El. Ch.* **10**, 579). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 260°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Benzol und kaltem Eisessig (N., T.).

V. (HN:N; Chinolinring, N; CH_3)   VI. (N═N; zwei Chinolinringe, N, N; CH_3, CH_3)

3. [2(oder 5)-Methyl-5(oder 2)-phenyl-pyrryl-(3)]-diimid

$C_{11}H_{11}N_3 = \begin{matrix} HC\text{———}C\cdot N:NH \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HN:N\cdot C\text{———}CH \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$.

3(oder 4) - Benzolazo - 2 - methyl - 5 - phenyl - pyrrol $C_{17}H_{15}N_3$ = $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot N:N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:N\cdot C\text{——}CH \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$. Vgl. hierzu 3(oder 4)-Phenylhydrazono-2-methyl-5-phenyl-pyrrolenin $\begin{matrix} HC\text{——}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N:\overset{|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{——}CH \\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3 \end{matrix}$, Bd. XXI, S. 324.

6. Verbindungen $C_nH_{2n-13}N_3 = NC_nH_{2n-14}\cdot N:NH$.

Verbindung $C_{13}H_{13}N_3$, Formel I.

I. $HN:N\cdot$[Tetrahydrobenzochinolin-Ring mit CH_2, CH_2, CH_2, NH] II. $C_6H_5\cdot N:N\cdot$[Tetrahydrobenzochinolin-Ring mit CH_2, CH_2, CH_2, NH]

6-Benzolazo-1.2.3.4-tetrahydro-7.8-benzo-chinolin („Phenylazo-tetrahydro-naphthochinolin") $C_{19}H_{17}N_3$, Formel II. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-7.8-benzo-chinolin und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Wasser (BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2478). — Kirschrote Nadeln (aus verd. Alkohol). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit tief orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — $2C_{19}H_{17}N_3 + H_2SO_4$. Olivgrüne Prismen.

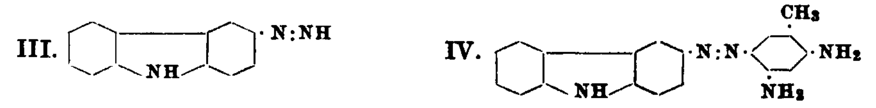
[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[1.2.3.4-tetrahydro-7.8-benzo-chinolin] („Sulfophenylazo-tetrahydro-naphthochinolin") $C_{19}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-7.8-benzo-chinolin-hydrochlorid und p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (BAMBERGER, STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2478). — Dunkelviolettrotes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol mit roter Farbe.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot$[Tetrahydrobenzochinolin-Ring mit CH_2, CH_2, CH_2, NH]

7. Verbindungen $C_nH_{2n-15}N_3 = NC_nH_{2n-16}\cdot N:NH$.

1. [Carbazolyl-(3)]-diimid $C_{12}H_9N_3$, Formel III.

Carbazol-⟨3 azo 5⟩-[2.4-diamino-toluol] $C_{19}H_{17}N_5$, Formel IV. *B.* Das Acetat bildet sich durch Kuppeln von Carbazol-diazoniumchlorid-(3) (S. 590) mit 2.4-Diamino-toluol



in essigsaurer Lösung (RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1680). — Acetat $C_{19}H_{17}N_5 + C_2H_4O_2$. Körner (aus Alkohol). — Färbt Wolle violett; zieht direkt auf Baumwolle.

N-[Carbazolyl-(3)]-diimid-N'-sulfonsäure, Carbazol-diazosulfonsäure-(3) $C_{12}H_9O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz bildet sich beim Versetzen von Carbazol-diazoniumchlorid-(3)-Lösung mit überschüssiger, mit Natriumcarbonat gesättigter Natriumsulfit-Lösung und Aufkochen der Mischung (RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1681). — $NH_4C_{12}H_8O_3N_3S$. *B.* Aus der Lösung des Natriumsalzes und Ammoniumsulfat (R., St.). Gelb. — $NaC_{12}H_8O_3N_3S$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser. Ist stark lichtempfindlich und ist zur Herstellung photographischer Kopien vorgeschlagen worden (Diazotypie-Papiere; vgl. z. B. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VIII [Berlin 1931], S. 467).

[Carbazol-Ring mit NH]$\cdot N:N\cdot SO_3H$

2. Verbindungen $C_{13}H_{11}N_3$.

1. *[α-Stilbazyl-(4')]-diimid* $C_{13}H_{11}N_3$, Formel I.

α-Stilbazol-⟨4' azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{17}ON_3$, Formel II. *B.* Aus diazotiertem 4'-Amino-α-stilbazol (S. 461) und β-Naphthol in Natronlauge (BAUMERT, *B.* **39**, 2974). —

I. $C_5H_4N\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N:NH$ II. $C_5H_4N\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

$C_{23}H_{17}ON_3+HCl$. Rotbraune Blättchen (aus 90%igem Alkohol). F: 252—253°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol; unlöslich in Alkalien. Färbt Seide, Wolle und gebeizte Baumwolle rot.

α-Stilbazol-⟨4' azo 4⟩-resorcin $C_{19}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4'-Amino-α-stilbazol und Resorcin in Natronlauge (BAUMERT, *B.* **39**, 2975). — $C_{19}H_{15}O_2N_3+HCl$. Braunes Pulver (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol mit gelbbrauner, in Natronlauge mit roter Farbe. Färbt Seide und Baumwolle gelbbraun, Wolle und gebeizte Baumwolle kaffeebraun.

α-Stilbazol-⟨4' azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{23}H_{17}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4'-Amino-α-stilbazol und Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in überschüssiger Natronlauge (BAUMERT, *B.* **39**, 2975). — $NaC_{23}H_{16}O_4N_3S$. Grüne Blättchen (aus 90%igem Alkohol). Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol. Färbt Seide, Wolle und Baumwolle hellrot.

α-Stilbazol-⟨4' azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{23}H_{17}O_7N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4'-Amino-α-stilbazol und Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in Natronlauge (BAUMERT, *B.* **39**, 2976). — $Na_2C_{23}H_{15}O_7N_3S_2$. Braunrote Blättchen (aus verd. Alkohol). Löslich in Wasser mit violetter Farbe, sehr schwer in Alkohol. Färbt Seide, Wolle und Baumwolle rot, gebeizte Baumwolle violett.

2. *[γ-Stilbazyl-(2')]-diimid* $C_{13}H_{11}N_3$, Formel III.

γ-Stilbazol-⟨2' azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{17}ON_3$, Formel IV. *B.* Aus diazotiertem 2'-Amino-γ-stilbazol und β-Naphthol in alkal. Lösung (LÖWENSOHN, *B.* **40**, 4862). — $C_{23}H_{17}ON_3+HCl$. Rote Krystalle (aus Alkohol). Färbt Seide, Wolle und Baumwolle rot.

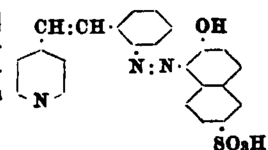
γ-Stilbazol-⟨2' azo 2⟩-[4-nitro-naphthol-(1)] $C_{23}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2'-Amino-γ-stilbazol und 4-Nitro-naphthol-(1) in Natronlauge (LÖWENSOHN, *B.* **40**, 4862). — $NaC_{23}H_{15}O_3N_4$. Färbt Seide gelb, Wolle und Baumwolle dunkelgelb.

γ-Stilbazol-⟨2' azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{23}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Diazoniumsalz-Lösung des 2'-Amino-γ-stilbazols und α-Naphthol in Natronlauge (LÖWENSOHN, *B.* **40**, 4863). — $NaC_{23}H_{16}ON_3$. Blättchen. Färbt Seide und Wolle hellgelb.

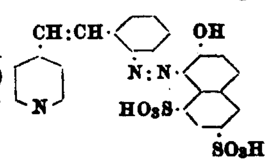
γ-Stilbazol-⟨2' azo 4⟩-resorcin $C_{19}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Diazoniumsalz-Lösung des 2'-Amino-γ-stilbazols und Resorcin in alkal. Lösung (LÖWENSOHN, *B.* **40**, 4862). — $C_{19}H_{15}O_2N_3+HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Löslich in Wasser. Färbt Seide gelb, Wolle und Baumwolle gelbbraun.

γ-Stilbazol-⟨2′ azo 2⟩-[naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)] $C_{22}H_{17}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Diazoniumsalz-Lösung des 2′-Amino-γ-stilbazols und Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) in Natronlauge (LÖWENSOHN, *B.* **40**, 4863). — $NaC_{22}H_{16}O_4N_3S$. Gelber Farbstoff.

γ-Stilbazol-⟨2′ azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{22}H_{17}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2′-Amino-γ-stilbazol und Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in alkal. Lösung (LÖWENSOHN, *B.* **40**, 4863). — $NaC_{22}H_{16}O_4N_3S$. Rote Krystalle (aus Alkohol). Färbt Seide, Wolle und gebeizte Baumwolle gelbbraun.

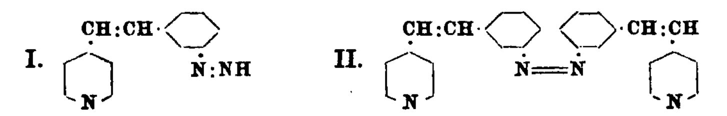


γ-Stilbazol-⟨2′ azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)] $C_{22}H_{17}O_7N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 2′-Amino-γ-stilbazol mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (LÖWENSOHN, *B.* **40**, 4862). — $Na_2C_{22}H_{15}O_7N_3S_2$. Dunkelroter Farbstoff. Färbt Seide, Wolle und Baumwolle dunkelrot.



3. *[γ-Stilbazyl-(3′)]-diimid* $C_{13}H_{11}N_3$, Formel I.

Di-[γ-stilbazyl-(3′)]-diimid, γ-Stilbazol-⟨3′ azo 3′⟩-γ-stilbazol, Azo-γ-stilbazol $C_{26}H_{20}N_4$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 3′-Nitro-γ-stilbazol mit Zinnchlorür in stark



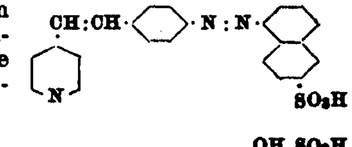
alkal. Lösung auf dem Wasserbad (FRIEDLAENDER, *B.* **38**, 2839). — Rote Krystalle (aus Benzol). F: 220—221°.

4. *[γ-Stilbazyl-(4′)]-diimid* $C_{13}H_{11}N_3$, Formel III.

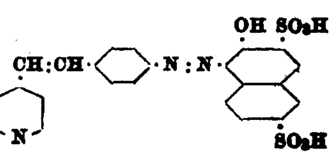
γ-Stilbazol-⟨4′ azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{17}ON_3$, Formel IV. *B.* Aus diazotiertem 4′-Amino-γ-stilbazol und β-Naphthol in Natronlauge (BAUMERT, *B.* **39**, 2975). — $C_{23}H_{17}ON_3 + HCl$. F: 257—258°.

γ-Stilbazol-⟨4′ azo 4⟩-resorcin $C_{19}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4′-Amino-γ-stilbazol und Resorcin in Natronlauge (BAUMERT, *B.* **39**, 2975). — $C_{19}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Besitzt ähnliche Eigenschaften wie α-Stilbazol-⟨4′ azo 4⟩-resorcin-hydrochlorid (S. 579).

γ-Stilbazol-⟨4′ azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{22}H_{17}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4′-Amino-γ-stilbazol und Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in Natronlauge (BAUMERT, *B.* **39**, 2976). — $NaC_{22}H_{16}O_4N_3S$. Besitzt die gleichen Eigenschaften wie das Natriumsalz der α-Stilbazol-⟨4′ azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] (S. 579).



γ-Stilbazol-⟨4′ azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{22}H_{17}O_7N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4′-Amino-γ-stilbazol und Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in Natronlauge (BAUMERT, *B.* **39**, 2976). — $Na_2C_{22}H_{15}O_7N_3S_2$. Krystalle (aus Wasser). Besitzt ähnliche Eigenschaften wie α-Stilbazol-⟨4′ azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)].



3. Verbindungen $C_{14}H_{13}N_3$.

1. *[6-Methyl-α-stilbazyl-(2')]-diimid* $C_{14}H_{13}N_3$, Formel I.

[6-Methyl-α-stilbazol]-⟨2' azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{19}ON_3$, Formel II. *B.* Aus diazotiertem 2'-Amino-6-methyl-α-stilbazol und β-Naphthol in Kalilauge (AHRENS, LUTHER, *B.* **40**, 3404). — $KC_{24}H_{18}ON_3$. Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 157—158°. Färbt Seide und Wolle rot.

2. *[6-Methyl-α-stilbazyl-(4')]-diimid* $C_{14}H_{13}N_3$, Formel III.

[6-Methyl-α-stilbazol]-⟨4' azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{19}ON_3$, Formel IV. *B.* Aus diazotiertem 4'-Amino-6-methyl-α-stilbazol und β-Naphthol in Natronlauge (AHRENS, LUTHER, *B.* **40**, 3404). — $NaC_{24}H_{18}ON_3$. Dunkelrotbraune Blätter. F: 248—249°. Färbt Wolle, Seide und Baumwolle rot.

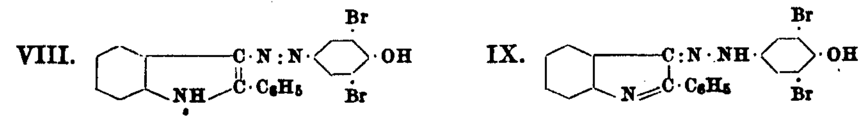
8. Verbindungen $C_nH_{2n-17}N_3 = NC_nH_{2n-18} \cdot N:NH$.

Verbindungen $C_{14}H_{11}N_3$.

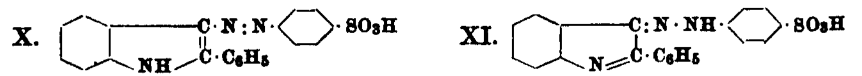
1. *[2-Phenyl-indolyl-(3)]-diimid* $C_{14}H_{11}N_3$, Formel V.

3-Benzolazo-2-phenyl-indol $C_{20}H_{15}N_3$, Formel VI. Vgl. hierzu 3-Phenylhydrazono-2-phenyl-indolenin, Formel VII, Bd. XXI, S. 346.

[2.6-Dibrom-phenol]-⟨4 azo 3⟩-[2-phenyl-indol] $C_{20}H_{13}ON_3Br_2$, Formel VIII. Vgl. hierzu 3-[3.5-Dibrom-4-oxy-phenylhydrazono]-2-phenyl-indolenin, Formel IX, Bd. XXI, S. 346.

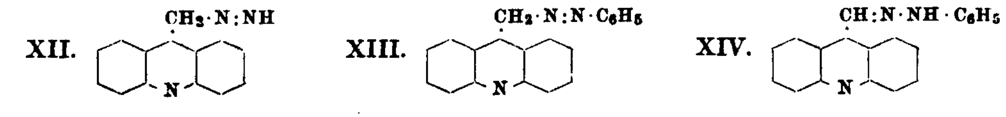


[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[2-phenyl-indol] $C_{20}H_{15}O_3N_3S$, Formel X. Vgl. hierzu 3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2-phenyl-indolenin, Formel XI, Bd. XXI, S. 347.



2. *[Acridyl-(9)-methyl]-diimid* $C_{14}H_{11}N_3$, Formel XII.

Benzolazo-[acridyl-(9)]-methan $C_{20}H_{15}N_3$, Formel XIII. Vgl. hierzu Acridin-aldehyd-(9)-phenylhydrazon, Formel XIV, Bd. XXI, S. 348.



B. Bis-azo-derivate der Stammkerne.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-3}N_5 = NC_nH_{2n-5}(N:NH)_2$.

Verbindung $C_4H_5N_5$ = HC——CH / HN:N·C·NH·C·N:NH.

2.5-Bis-benzolazo-pyrrol $C_{16}H_{13}N_5$ = HC——CH / C_6H_5·N:N·C·NH·C·N:N·C_6H_5. Vgl. hierzu 5-Benzolazo-2-phenylhydrazono-pyrrolenin HC═CH / C_6H_5·N:N·C:N·C:N·NH·C_6H_5, S. 586.

2.5-Bis-benzolazo-1-methyl-pyrrol $C_{17}H_{15}N_5$ = HC——CH / C_6H_5·N:N·C·N(CH_3)·C·N:N·C_6H_5. *B.* Beim Kochen von 2.5-Bis-benzolazo-pyrrol mit überschüssigem Methyljodid in alkoh. Natronlauge (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2253). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 196°.

2.5-Bis-p-toluolazo-pyrrol $C_{18}H_{17}N_5$ = HC——CH / CH_3·C_6H_4·N:N·C·NH·C·N:N·C_6H_4·CH_3. Vgl. hierzu 5-p-Toluolazo-2-p-tolylhydrazono-pyrrolenin HC═CH / CH_3·C_6H_4·N:N·C:N·C:N·NH·C_6H_4·CH_3, S. 586.

2.5-Bis-p-toluolazo-1-äthyl-pyrrol $C_{20}H_{21}N_5$ = HC——CH / CH_3·C_6H_4·N:N·C·N(C_2H_5)·C·N:N·C_6H_4·CH_3. *B.* Beim Kochen von 2.5-Bis-p-toluolazo-pyrrol mit Äthyljodid in alkoh. Natronlauge (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2254). Aus 2-p-Toluolazo-1-äthyl-pyrrol (S. 572) und p-Toluoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2258). — Stahlblaue Nadeln. F: 180°. Schwer löslich in Alkohol mit rotgelber Farbe.

2.5-Bis-β-naphthalinazo-pyrrol $C_{24}H_{17}N_5$ = HC——CH / $C_{10}H_7$·N:N·C·NH·C·N:N·$C_{10}H_7$. Vgl. hierzu 5-β-Naphthalinazo-2-β-naphthylhydrazono-pyrrolenin HC═CH / $C_{10}H_7$·N:N·C:N·C:N·NH·$C_{10}H_7$, S. 586.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-15}N_5 = NC_nH_{2n-17}(N:NH)_2$.

Verbindung $C_{14}H_{13}N_5$, Formel I.

6-Methyl-α-stilbazol-2'.5'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)], [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 2'⟩-[6-methyl-α-stilbazol]-⟨5' azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{34}H_{25}O_2N_5$, Formel II. *B.* Aus diazotiertem 2'.5'-Diamino-6-methyl-α-stilbazol (S. 487) und β-Naphthol in Natronlauge (AHRENS, LUTHER, *B.* **40**, 3405). — $Na_2C_{34}H_{23}O_2N_5$. Hellrote Blättchen (aus Alkohol). F: 180° bis 181°.

I. CH_3· N ·CH:CH· (N:NH, N:NH)

II. CH_3· N ·CH:CH· (N:N·, OH; N:N·, OH)

III. CH_3· N ·CH:CH· (N:N·, OH SO_3H, SO_3H; N:N·, OH SO_3H, SO_3H)

6-Methyl-α-stilbazol-2'.5'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)], [Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)]-⟨1 azo 2'⟩-[6-methyl-α-stilbazol]-⟨5'azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{34}H_{25}O_{14}N_5S_4$, Formel III auf S. 582. *B.* Aus diazotiertem 2'.5'-Diamino-6-methyl-α-stilbazol und Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in Natronlauge (AHRENS, LUTHER, *B.* **40**, 3405). — $Na_4C_{34}H_{21}O_{14}N_5S_4$. Braunrote Blätter (aus Wasser).

C. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.

1. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

Azoderivate der Monooxy-Verbindungen C_5H_5ON.

1. ***Azoderivat des 2-Oxy-pyridins*** C_5H_5ON (Bd. XXI, S. 43).

5-Benzolazo-2-oxy-pyridin (5-Benzolazo-pyridon-(2)) $C_{11}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Oxy-pyridin in 1n-Natronlauge (MILLS, WIDDOWS, *Soc.* **93**, 1377). Beim Erhitzen von 3-Benzolazo-6-chlor-pyridin mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (M., W., *Soc.* **93**, 1381). — Hellgelbe Nadeln (aus Toluol). F: 210—212°. Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig. — Die Lösung in konz. Salzsäure ist tief orangerot. — Liefert bei der Reduktion mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in verd. Alkohol Anilin und 5-Amino-2-oxy-pyridin. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 115° entsteht 3-Benzolazo-6-chlor-pyridin.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot$ [Pyridinring] $\cdot OH$ (N)

2. ***Azoderivat des 3-Oxy-pyridins*** C_5H_5ON (Bd. XXI, S. 46).

6(?)-Benzolazo-3-oxy-pyridin $C_{11}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Benzoldiazoniumchlorid-Lösung in eine eiskalte Lösung von 3-Oxy-pyridin in verd. Natronlauge (MILLS, WIDDOWS, *Soc.* **93**, 1378). — Rotbraune Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 167—169°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Toluol und Chloroform. Die Lösung in Natronlauge ist rotbraun.

(?) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$ [Pyridinring] $\cdot OH$ (N)

b) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

2-Benzolazo-3-oxy-indol, 2-Benzolazo-indoxyl bezw. 2-Phenylhydrazono-3-oxo-indolin, Isatin-α-phenylhydrazon $C_{14}H_{11}ON_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Indoxyl (Bd. XXI, S. 69) und Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung (BAEYER, *B.* **16**, 2190).

I. C_6H_4 — C·OH, NH—C·N:N·C_6H_5 II. C_6H_4 — CO, NH—C:N·NH·C_6H_5

Aus Isatin-α-anil (Bd. XXI, S. 439) und Phenylhydrazin in Benzol (GEIGY & Co., D. R. P. 113981; *C.* **1900** II, 929; *Frdl.* **6**, 580; SANDMEYER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 130; vgl. HELLER, *B.* **40**, 1298; AUWERS, BOENNECKE, *A.* **381** [1911], 307). Aus O-Methylisatin $C_6H_4<^{CO}_{N}>C\cdot O\cdot CH_3$ (Bd. XXI, S. 583) und Phenylhydrazin in Benzol (HELLER, *B.* **40**, 1298). — Orangefarbene Prismen mit gelbgrünem Metallglanz (aus Alkohol). F: 229° (HEUMANN, BACHOFEN, *B.* **26**, 226), 236° (Zers.) (BAEY.), 239° (Zers.) (HELL., *B.* **40**, 1298), 242,5° (korr.) (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 1625). Löslich in Alkohol, schwerer löslich in Chloroform und Benzol (HELL., *B.* **40**, 1298). Die Lösung in warmer Natronlauge ist rotbraun; wird aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt (BAEY.). — Die alkal. Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt und scheidet dann an der Luft Indigo ab (BAEY.). Liefert mit Phenylhydrazin bei 125—130° Isatinosazon (Bd. XXI, S. 445) (HELL., *B.* **42**, 479).

Isatin-β-phenylhydrazon s. Bd. XXI, S. 444.

c) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

1. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen C_9H_7ON.

1. *Azoderivate des 6-Oxy-chinolins* C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 85).

5-Benzolazo-6-oxy-chinolin $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid in die alkal. Lösung von 6-Oxy-chinolin (MATHEÜS, *B.* **21**, 1642). — Orangerote Nadeln (aus absol. Alkohol). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (MA.). — Liefert auf Wolle einen orangefarbenen Chromlack (MÖHLAU, STEIMMIG, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **3**, 363; *C.* **1904** II, 1352; vgl. GANELIN, v. KOSTANECKI, *B.* **24**, 3980).

$C_6H_5 \cdot N:N$ — HO — N

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[6-oxy-chinolin] $C_{15}H_{10}ON_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid in die alkal. Lösung von 6-Oxy-chinolin (MATHEÜS, *B.* **21**, 1643). — Hellrote Nadeln (aus Chloroform). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

$C_6H_4Br \cdot N:N$ — HO — N

5-p-Toluolazo-6-oxy-chinolin $C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von p-Toluoldiazoniumchlorid in die alkal. Lösung von 6-Oxy-chinolin (M., *B.* **21**, 1643). — Rote Nadeln (aus absol. Alkohol). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ — HO — N

5-β-Naphthalinazo-6-oxy-chinolin $C_{19}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von β-Naphthalindiazoniumchlorid in die alkal. Lösung von 6-Oxy-chinolin (M., *B.* **21**, 1643). — Dunkelrote Nadeln (aus absol. Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

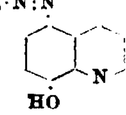
$C_{10}H_7 \cdot N:N$ — HO — N

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[6-oxy-chinolin] $C_{15}H_{11}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in die alkal. Lösung von 6-Oxy-chinolin (M., *B.* **21**, 1642). — Orangerote Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform (M.). — Wird von salzsaurer Zinnchlorür-Lösung in Sulfanilsäure und 5-Amino-6-oxy-chinolin zerlegt (M.; ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **290**, 364).

$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ — HO — N

2. *Azoderivate des 8-Oxy-chinolins* C_9H_7ON (Bd. XXI, S. 91).

5-Benzolazo-8-oxy-chinolin $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von 8-Oxy-chinolin (MATHEÜS, *B.* **21**, 1644). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.



[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[8-oxy-chinolin] $C_{15}H_{10}ON_3Br$, Formel I. *B.* Analog [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[6-oxy-chinolin] (M., *B.* **21**, 1645). — Gelbbrauner Niederschlag. Löslich in absol. Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

5-p-Toluolazo-8-oxy-chinolin $C_{16}H_{13}ON_3$, Formel II. *B.* Analog 5-p-Toluolazo-6-oxy-chinolin (M., *B.* **21**, 1644). — Gelbbraune Blättchen (aus Chloroform). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

I. $C_6H_4Br \cdot N:N$ — N — HO

II. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ — N — HO

III. $C_{10}H_7 \cdot N:N$ — N — HO

IV. $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ — N — HO

5-β-Naphthalinazo-8-oxy-chinolin $C_{19}H_{13}ON_3$, Formel III. *B.* Analog 5-β-Naphthalinazo-6-oxy-chinolin (M., *B.* **21**, 1645). — Rötlichbraune Nadeln (aus Chloroform). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[8-oxy-chinolin] $C_{15}H_{11}O_4N_3S$, Formel IV. *B.* Bei Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure auf 8-Oxy-chinolin (O. FISCHER, RENOUF, *B.* **17**, 1642). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). — Wird durch Kochen mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung in Sulfanilsäure und 5-Amino-8-oxy-chinolin zerlegt.

2. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_9ON$.

1. *Azoderivat des 4-Oxy-2-methyl-chinolins* $C_{10}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 104).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-2-methyl-chinolin], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-chinaldin] $C_{16}H_{13}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei Einw. von p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium auf 4-Oxy-chinaldin in alkal. Lösung (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 1970). — Natriumsalz. Orangerote Nadeln (aus Wasser). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen 3-Amino-4-oxy-chinaldin und Sulfanilsäure.

2. *Azoderivat des 8-Oxy-5-methyl-chinolins* $C_{10}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 110).

7-Benzolazo-8-oxy-5-methyl-chinolin $C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 8-Oxy-5-methyl-chinolin (GANELIN, v. KOSTANECKI, *B.* **24**, 3978). — Carminrote Nadeln (aus Essigsäure). F: 120°. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehen 7-Amino-8-oxy-5-methyl-chinolin und Anilin. Färbt auf Tonerdebeize gelbrot, auf Eisenbeize dunkelbraun.

2. Azoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

5-Benzolazo-2.6-dioxy-3-methyl-pyridin, β'-Benzolazo-α.α'-dioxy-β-picolin $C_{12}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen von Phenylhydrazin in die alkoh. Lösung von 5.5-Dibrom-2.6-dioxo-3-methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin (Bd. XXI, S. 411) (RUHEMANN, *B.* **27**, 1272). — Gelbrote Nadeln. Zersetzt sich bei 240°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Eisessig. — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht 6-Oxo-5-methyl-1-phenyl-pyridazin-dihydrid-(1.6)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696).

b) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_9H_7O_2N$.

1. *Azoderivat des 2.4-Dioxy-chinolins* $C_9H_7O_2N$ (Bd. XXI, S. 171).

2.4.2'.4'-Tetraoxy-[3.3'-azo-chinolin] $C_{18}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Über eine Verbindung $C_{18}H_{12}O_4N_4$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. den Artikel 2.4-Dioxo-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Bd. XXI, S. 565).

2. *Azoderivat des 1.3-Dioxy-isochinolins* $C_9H_7O_2N$ (Bd. XXI, S. 176).

4-Benzolazo-1.3-dioxy-isochinolin bezw. 4-Phenylhydrazono-1.3-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, α-Benzolazo-homophthalsäure-imid $C_{15}H_{11}O_2N_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Beim Eingießen einer alkal. Lösung von Homophthalimid (Bd. XXI, S. 176) in Benzoldiazoniumchlorid-Lösung (GABRIEL, *B.* **20**, 1205). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 258° bis 260°.

3. Azoderivate der Trioxy-Verbindungen.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[2.4.6-trioxy-pyridin] $C_{11}H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese bezw. eine desmotrope Formel besitzt, s. Bd. XV, S. 485.

D. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

1. Azoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$.

2.4 - Bis - benzolazo - 3 - oxo - tropan, 2.4-Bis-benzolazo-tropinon $C_{20}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu das 2.4-Bis-phenylhydrazon des Tropantrions-(2.3.4), Bd. XXI, S. 563.

H_2C—CH———$CH\cdot N:N\cdot C_6H_5$
| $N\cdot CH_3$ CO
H_2C—CH———$CH\cdot N:N\cdot C_6H_5$

b) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

1. Azoderivate des 2-Oxo-pyrrolenins C_4H_3ON (Bd. XXI, S. 267).

5 - Benzolazo - 2 - phenylhydrazono - pyrrolenin bezw. **2.5 - Bis - benzolazo - pyrrol** $C_{16}H_{13}N_5$ =
HC═CH
$C_6H_5\cdot N:N\cdot \dot{C}:N\cdot \dot{C}:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw.
HC——CH
$C_6H_5\cdot N:N\cdot \ddot{C}\cdot NH\cdot \ddot{C}\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid in ein Gemisch aus 1 Mol Pyrrol, verd. Natronlauge und etwas Alkohol unter Kühlung (O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2253). Aus Pyrrol-α-carbonsäure (S. 23) und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung in der Kälte (F., H., *B.* **19**, 2258). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 131°. Sublimiert bei höherer Temperatur teilweise unzersetzt. Leicht löslich in Benzol, löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von etwas Alkalilauge fuchsinrot. — Beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid in alkoh. Natronlauge entsteht 2.5-Bis-benzolazo-1-methyl-pyrrol (S. 582).

5-p-Toluolazo-2-p-tolylhydrazono-pyrrolenin bezw. **2.5-Bis-p-toluolazo-pyrrol** $C_{18}H_{17}N_5$ =
HC═CH
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot \dot{C}:N\cdot \dot{C}:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw.
HC——CH
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot \ddot{C}\cdot NH\cdot \ddot{C}\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog 2.5-Bis-benzolazo-pyrrol (F., H., *B.* **19**, 2254, 2258). — Rote Prismen mit stahlblauem Reflex. F: 179°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

5-β-Naphthalinazo-2-phenylhydrazono-pyrrolenin bezw. **5-Benzolazo-2-β-naphthylhydrazono-pyrrolenin** bezw. **2-Benzolazo-5-β-naphthalinazo-pyrrol** $C_{20}H_{15}N_5$ =
HC═CH
$C_{10}H_7\cdot N:N\cdot \dot{C}:N\cdot \dot{C}:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw.
HC═CH
$C_6H_5\cdot N:N\cdot \dot{C}:N\cdot \dot{C}:N\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ bezw.
HC——CH
$C_{10}H_7\cdot N:N\cdot \ddot{C}\cdot NH\cdot \ddot{C}\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von β-Naphthalindiazoniumsalz auf 2-Benzolazo-pyrrol in Alkohol bei Gegenwart von Soda (F., H., *B.* **19**, 2256). Entsteht in analoger Weise auch aus Benzoldiazoniumchlorid und 2-β-Naphthalinazo-pyrrol (F., H.). — Ziegelrote Blättchen mit bläulichem Reflex. F: 151°. Schwer löslich in Alkohol.

5 - β - Naphthalinazo - 2 - β - naphthylhydrazono-pyrrolenin bezw. **2.5-Bis-β-naphthalinazo-pyrrol** $C_{24}H_{17}N_5$ =
HC═CH
$C_{10}H_7\cdot N:N\cdot \dot{C}:N\cdot \dot{C}:N\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ bezw.
HC——CH
$C_{10}H_7\cdot N:N\cdot \ddot{C}\cdot NH\cdot \ddot{C}\cdot N:N\cdot C_{10}H_7$. Bronzefarbene Blättchen. F: 228°; ziemlich schwer löslich in Alkohol; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau, wird aber bald schmutzig dunkelbraun (F., H., *B.* **19**, 2255).

2. Azoderivat des Pyridons-(2) C_5H_5ON (Bd. XXI, S. 268).

5-Benzolazo-2-oxo-1.2-dihydro-pyridin, 5 - Benzolazo - pyridon - (2) $C_{11}H_9ON_3$ =
$HC:CH\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_5$
$O\dot{C}\cdot NH\cdot \ddot{C}H$ ist desmotrop mit 5-Benzolazo-2-oxy-pyridin, S. 583.

c) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

3-Benzolazo-2-oxo-indolin, 3-Benzolazo-oxindol $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Isatin-β-phenylhydrazon $C_6H_4<\overset{C}{NH}>CO=N\cdot NH\cdot C_6H_5$, Bd. XXI, S. 444.

CH·N:N·C₆H₅ — CO — NH

d) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$.

Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{12}H_9ON$.

1. ***Azoderivat des 2-Oxo-6.7-benzo-indolins*** $C_{12}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 331).

3 - Benzolazo - 2 - oxo - 6.7 - benzo - indolin, 3 - Benzolazo-6.7-benzo-oxindol $C_{18}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 6.7 - Benzo - isatin - phenylhydrazon - (3) $C_{10}H_6<\overset{C}{NH}>CO=N\cdot NH\cdot C_6H_5$, Bd. XXI, S. 525.

CH·N:N·C₆H₅ — CO — NH

2. ***Azoderivat des 2-Oxo-4.5-benzo-indolins*** $C_{12}H_9ON$ (Bd. XXI, S. 332).

3-Benzolazo-2-oxo-4.5-benzo-indolin, 3-Benzolazo-4.5-benzo-oxindol $C_{18}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 4.5-Benzo-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{10}H_6<\overset{C}{NH}>CO=N\cdot NH\cdot C_6H_5$, Bd. XXI, S. 526.

CH·N:N·C₆H₅ — CO — NH

2. Azoderivate der Dioxo-Verbindungen.

4 - Benzolazo - 1.3 - dioxo - 1.2.3.4-tetrahydro - isochinolin, α - Benzolazo - homophthalsäure-imid $C_{15}H_{11}O_2N_3$, Formel I, ist desmotrop mit 4-Benzolazo-1.3-dioxy-isochinolin, S. 585.

I. N:N·C₆H₅ — CH — CO — NH — CO
II. N:N·C₆H₅ — CH — CO — N·C₂H₅ — CO

4 - Benzolazo - 2 - äthyl - 1.3 - dioxo - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin, α - Benzolazo-homophthalsäure-äthylimid $C_{17}H_{15}O_2N_3$, Formel II. Vgl. hierzu 2-Äthyl-1.3-dioxo-4-phenylhydrazono-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO \\ CO\text{———}N\cdot C_2H_5\end{matrix}$, Bd. XXI, S. 566.

3. Azoderivate der Trioxo-Verbindungen.

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 3⟩ - [2.4.6 - trioxo - piperidin] $C_{11}H_8O_5N_4$ = $H_2C\cdot CO\cdot CH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ / $OC\cdot NH\cdot CO$. Eine Verbindung, die vielleicht diese bezw. eine desmotrope Formel besitzt, s. Bd. XV, S. 485.

E. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen.

[4.5 - Dimethoxy - 1.3 - dioxo - isoindolin] - ⟨7 azo 7⟩ - [4.5 - dimethoxy - 1.3 - dioxo-isoindolin], 6.7.6'.7'-Tetramethoxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-[4.4'-azoisoindolin], Diimid der 4.5.4'.5' - Tetramethoxy - azobenzol - tetracarbonsäure-(2.3.2'.3'), Azohemipinsäure-diimid $C_{20}H_{16}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Mol Azoopiansäure (Bd. XVI, S. 266) mit 2 Mol Hydroxylaminhydrochlorid in 90%igem Alkohol (CLAUS, PREDARI, *J. pr.* [2] 55, 181). — Gelbes Krystallpulver. F: 250° (Zers.). Sehr schwer löslich.

CH₃·O O·CH₃
CH₃·O· N:N ·O·CH₃
OC NH CO OC NH CO

F. Azoderivate der Carbonsäuren.

1. Azoderivate der Monocarbonsäuren.

4-Benzolazo-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 4-Benzolazo-2.6-dimethyl-nicotinsäure-äthylester, γ-Benzolazo-α.α′-lutidin-β-carbonsäure-äthylester $C_{16}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen der alkoh. Lösung von 4-Phenylhydrazino-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 569) mit gelbem Quecksilberoxyd (Michaelis, *A.* 366, 362). — Dunkelrote Nadeln (aus Äther). F: 78°.

$N:N\cdot C_6H_5$ · $CO_2\cdot C_2H_5$ · CH_3 · N · CH_3

2. Azoderivate der Dicarbonsäuren.

{1-[2.6-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyridyl-(4)]-benzol}-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{29}H_{27}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und β-Naphthol in alkal. Lösung (Lepetit, *G.* 17, 468). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 151°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, leicht in heißem Eisessig. Unlöslich in Säuren und Alkalilaugen.

HO · N:N · $C_2H_5\cdot O_2C$ · $CO_2\cdot C_2H_5$ · CH_3 · N · CH_3

{1-[2.6-Dimethyl-3.5-dicarboxy-pyridyl-(4)]-benzol}-⟨3 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{23}H_{22}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) und Dimethylanilin (L., *G.* 17, 470). — Rotbraun. Zersetzt sich bei 170°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser; leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen.

$N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ · HO_2C · CO_2H · CH_3 · N · CH_3

{1-[2.6-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyridyl-(4)]-benzol}-⟨3 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{27}H_{30}O_4N_4 = NC_5(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus diazotiertem 2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Dimethylanilin (L., *G.* 17, 467). — Gelblichrote Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und warmem Alkohol. Löst sich in Säuren mit roter Farbe und wird aus dieser Lösung durch Alkalien als citronengelbes Pulver wieder gefällt. — $C_{27}H_{30}O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Brauner Niederschlag. Zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen.

G. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren.

3-Benzolazo-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(4), 3-Benzolazo-2.6-dioxy-isonicotinsäure, Benzolazocitrazinsäure $C_{12}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(4) (S. 254) in alkal. Lösung (Sell, Easterfield, *Soc.* 63, 1042). — Gelblichrote Flocken. Verkohlt bei 230°, ohne zu schmelzen. — $NaC_{12}H_8O_4N_3 + 6H_2O$. Hellgelber Niederschlag.

CO_2H · $N:N\cdot C_6H_5$ · HO · N · OH

3-Benzolazo-5-chlor-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(4)-amid, 3-Benzolazo-5-chlor-2.6-dioxy-isonicotinsäure-amid, Benzolazochlorcitrazinsäure-amid $C_{12}H_9O_3N_4Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei Einw. von Phenylhydrazin auf Trichlorcitrazinsäure-amid (S. 330) in Alkohol (Ruhemann, Allhusen, *B.* 27, 579). — Gelbrote Blättchen. Schwer löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696). Unverändert löslich in kalter Kalilauge mit dunkelroter Farbe; beim Kochen mit konz. Kalilauge erhält man Dioxalessigsäure-monophenylhydrazon (Bd. XV, S. 387).

$CO\cdot NH_2$ · Cl · $N:N\cdot C_6H_5$ · HO · N · OH

H. Azoderivate der Amine.

Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-14}N_2$.

1. Azoderivat des 4′-Amino-α-stilbazols $C_{13}H_{12}N_2$ (S. 461).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3′⟩-[4′-amino-α-stilbazol] $C_{19}H_{16}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und 4′-Amino-α-stilbazol (S. 461) in alkal. Lösung (AHRENS, LUTHER, *B.* **40**, 3405). — $KC_{19}H_{15}O_3N_4S$. Gelber Farbstoff. — Die Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure führt zu Sulfanilsäure und 3′.4′-Diamino-α-stilbazol.

$C_5H_4N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

2. Azoderivate der Monoamine $C_{14}H_{14}N_2$.

1. ***Azoderivat des 2′-Amino-6-methyl-α-stilbazols*** $C_{14}H_{14}N_2$ (S. 462).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5′⟩-[2′-amino-6-methyl-α-stilbazol] $C_{20}H_{18}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und 2′-Amino-6-methyl-α-stilbazol in alkal. Lösung (AHRENS, LUTHER, *B.* **40**, 3404). — $NaC_{20}H_{17}O_3N_4S$. Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen Sulfanilsäure und 2′.5′-Diamino-6-methyl-α-stilbazol.

$CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

2. ***Azoderivat des 4′-Amino-6-methyl-α-stilbazols*** $C_{14}H_{14}N_2$ (S. 462).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3′⟩-[4′-amino-6-methyl-α-stilbazol] $C_{20}H_{18}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und 4′-Amino-6-methyl-α-stilbazol in alkal. Lösung (A., L., *B.* **40**, 3405). — $NaC_{20}H_{17}O_3N_4S$. Gelbbraune Blätter (aus Alkohol). Färbt Seide, Wolle und Baumwolle gelb.

$CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

J. Azoderivate der Hydrazine.

2(bezw. 3)-Benzolazo-3(bezw. 2)-phenylhydrazino-indol $C_{20}H_{17}N_5$ = $C_6H_4<\frac{C(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)}{NH}>C \cdot N:N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4<\frac{C(N:N \cdot C_6H_5)}{NH}>C \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Isatinosazon $C_6H_4<\frac{C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)}{NH}>C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$, Bd. XXI, S. 445.

X. Diazo-Verbindungen.

(Vgl. die Einleitung zu isocyclischen Diazo-Verbindungen, Bd. XVI, S. 426.)

A. Diazoderivate der Stammkerne.

1. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON_3$.

2-Methyl-indol-diazoniumhydroxyd-(3) $C_9H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot N(:N)\cdot OH}{NH}\!\!>C\cdot CH_3$

3-Diazo-2-methyl-indol $C_9H_7N_3 = C_6H_4<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{N}\!\!>(N_2)C\cdot CH_3$ oder $C_6H_4<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N_2)}{N}\!\!>C\cdot CH_3$, s. bei 3-Amino-2-methyl-indol, S. 441.

2. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON_3$.

Carbazol-diazoniumhydroxyd-(3) $C_{12}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht beim Diazotieren von 3-Amino-carbazol mit verd. Salzsäure und Natriumnitrit-Lösung (RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1668, 1680). — Nur in Lösung bekannt. Zersetzt sich rasch am Licht. Wurde wegen der hohen Lichtempfindlichkeit (ebenso wie die weiter unten angeführten Doppelsalze) zur Herstellung photographischer Kopien vorgeschlagen. Liefert mit Phenolen und Aminen substantive, zum Teil sehr lichtechte Farbstoffe. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_8N_3\cdot Cl + HgCl_2$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

[Formel: Carbazol-Gerüst (NH) mit $\cdot N(:N)\cdot OH$]

Carbazol-diazosulfonsäure-(3) $C_{12}H_9O_3N_3S$ der nebenstehenden Formel s. S. 578.

[Formel: Carbazol-Gerüst (NH) mit $\cdot N:N\cdot SO_3H$]

3. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON_3$.

2-Phenyl-indol-diazoniumhydroxyd-(3) $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot N(:N)\cdot OH}{NH}\!\!>C\cdot C_6H_5$

3-Diazo-2-phenyl-indol $C_{14}H_9N_3 = C_6H_4<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{N}\!\!>(N_2)C\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_4<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N_2)}{N}\!\!>C\cdot C_6H_5$ s. bei 3-Amino-2-phenyl-indol, S. 464.

4. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON_3$.

2.5-Diphenyl-pyrrol-diazoniumhydroxyd-(3) $C_{16}H_{13}ON_3 =$

$HC \text{———} C\cdot N(:N)\cdot OH$

$C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$

3-Diazo-2.5-diphenyl-pyrrol $C_{16}H_{11}N_3$, Formel I oder II, s. bei 3-Amino-2.5-diphenyl-pyrrol, S. 468.

I. $HC \text{——} C$; N_2 ; $C_6H_5\cdot C\cdot N\cdot C\cdot C_6H_5$

II. $HC \text{——} C:N_2$; $C_6H_5\cdot C\cdot N:C\cdot C_6H_5$

5. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON_3$.

2.3.5-Triphenyl-pyrrol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{22}H_{17}ON_3$ = $HO\cdot(N\vdots)N\cdot C$——$C\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5$.

4-Diazo-2.3.5-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{15}N_3$, Formel I oder II, s. bei 4-Amino-2.3.5-triphenyl-pyrrol, S. 479.

I. C——$C\cdot C_6H_5$; N_2; $C_6H_5\cdot C\cdot N\cdot C\cdot C_6H_5$ II. $N_2:C$——$C\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot C:N\cdot C\cdot C_6H_5$

B. Diazoderivate der Oxy-Verbindungen.

1. Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen.

4-Oxy-2-methyl-chinolin-diazoniumhydroxyd-(3), 4-Oxy-chinaldin-diazoniumhydroxyd-(3) $C_{10}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{10}H_8ON_3\cdot Cl$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von Anhydro-[4-oxy-2-methyl-chinolin-diazohydroxyd-(3)] (s. u.) mit alkoh. Salzsäure (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 1979). Rötliche Krystalle.

OH; $N(:N)\cdot OH$; CH_3; N

Anhydro-[4-oxy-2-methyl-chinolin-diazohydroxyd-(3)], 3-Diazo-4-oxy-chinaldin[1]) $C_{10}H_7ON_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 3-Amino-4-oxy-chinaldin in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit; nach etwa 10 Min. wird die Säure mit Natriumdicarbonat abgestumpft und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt (CONRAD, LIMPACH, *B.* **21**, 1978). — Gelbe Nadeln (aus Äther und Benzol). F: 129—131° (Zers.). Liefert beim Behandeln mit Zinn und konz. Salzsäure 3-Amino-4-oxy-chinaldin.

2. Diazoderivate der Dioxy-Verbindungen.

3-Nitro-4-diazo-2.6-dioxy-pyridin bezw. **3-Nitro-2.6-dioxo-4-nitrosimino-piperidin** $C_5H_4O_5N_4$, Formel III bezw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen, **Nitrosonitroglutazin**. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von Glutazin in verd. Natronlauge mit Natriumnitrit und Eintragen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit in verd. Essigsäure (v. PECHMANN, *B.* **20**, 2657; BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* **85**, 1732). — Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit den Salzen der Erdalkalien und der Schwermetalle meist gelbe, schwer lösliche, krystallinische Niederschläge, zeigt die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion und gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung; beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wird salpetrige Säure abgespalten (v. P.). — $NaC_5H_3O_5N_4$ (bei 100°). Rotviolette Nadeln (v. P.).

III. $N:N\cdot OH$; NO_2; $HO\cdot$ N $\cdot OH$ IV. $N\cdot NO$; H_2C—C—$CH\cdot NO_2$; OC—NH—CO

3.5-Dinitro-4-diazo-2.6-dioxy-pyridin bezw. **3.5-Dinitro-2.6-dioxo-4-nitros-imino-piperidin** $C_5H_3O_7N_5$, Formel V bezw. VI, bezw. weitere desmotrope Formen, **Nitroso-dinitroglutazin**. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen des Natriumsalzes des Nitrosonitroglutazins in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit (v. PECHMANN, *B.* **20**, 2657). — Das Natriumsalz spaltet beim Erwärmen mit verd. Säuren salpetrige Säure ab und gibt mit Metallsalz-Lösungen unlösliche, gelbe Niederschläge. — $NaC_5H_2O_7N_5$. Zinnoberrotes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. — $Ca_3(C_5O_7N_5)_2$. Krystalle.

V. $N:N\cdot OH$; $O_2N\cdot$ $\cdot NO_2$; $HO\cdot$ N $\cdot OH$ VI. $N\cdot NO$; $O_2N\cdot HC$—C—$CH\cdot NO_2$; OC—NH—CO

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben in Bd. XVI, S. 520.

3. Diazoderivate der Tetraoxy-Verbindungen.

Diazopapaverin $C_{20}H_{19}O_4N_3$ der nebenstehenden Formel und seine Derivate s. Syst. No. 3868.

$CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$, N, HC, N=N, $\cdot O \cdot CH_3$, $\cdot O \cdot CH_3$

C. Diazoderivate der Oxo-Verbindungen.

1. Diazoderivate der Monooxo-Verbindungen.

2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-diazoniumhydroxyd-(7), Hydrocarbostyril-diazoniumhydroxyd-(7) $C_9H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_9H_8ON_3 \cdot Cl$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 7-Amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in alkoh. Salzsäure mit einer alkoh. Äthylnitrit-Lösung und Versetzen der Lösung mit Äther (GABRIEL, *B.* **14**, 2332 Anm.). Gelbe bis gelbbraune Blättchen. Verpufft beim Erhitzen. Liefert bei der Zersetzung mit Alkohol Hydrocarbostyril.

$HO \cdot (N:)N \cdot$, CH_2, CH_2, NH, CO

2. Diazoderivate der Dioxo-Verbindungen.

2-Oxo-3-oximino-indolin-diazoniumhydroxyd-(6), 3-Oximino-oxindol-diazoniumhydroxyd-(6) $C_8H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_8H_5O_2N_4 \cdot Cl$. *B.* Beim Eintragen von Amylnitrit in eine Lösung von salzsaurem 6-Amino-oxindol (S. 518) in alkoh. Salzsäure (GABRIEL, R. MEYER, *B.* **14**, 832, 2332). Gelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Wird beim Kochen mit Alkohol nur langsam zersetzt. Liefert beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure 3-Oximino-oxindol (Bd. XXI, S. 443).

$HO \cdot (N:)N \cdot$, $C:N \cdot OH$, NH, CO

D. Diazoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen.

Papaveraldin-diazoniumhydroxyd $C_{20}H_{19}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. — Sulfat $C_{20}H_{18}O_5N_3 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Beim Diazotieren von Aminopapaveraldin (S. 541) mit Nitrit-Lösung und verd. Schwefelsäure (PSCHORR, STÄHLIN, SILBERBACH, *B.* **37**, 1939). Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 120° dunkel und schmilzt bei 225° (korr.) zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung über 60° erfolgt eine lebhafte Gasentwicklung und Ausscheidung nadelförmiger Krystalle.

$CH_3 \cdot O \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$, N, $O \cdot CH_3$, $CO \cdot$, $\cdot O \cdot CH_3$, $N(:N) \cdot OH$

XI. Azoxy-Verbindungen.

(Vgl. die Einleitung zu isocyclischen Azoxy-Verbindungen, Bd. XVI, S. 620.)

8.8'-Dimethyl-[5.5'-azoxychinolin] $C_{20}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Amino-8-methyl-chinolin und 8.8'-Dimethyl-[5.5'-azochinolin] (S. 577) bei der Reduktion von 5-Nitro-8-methyl-chinolin mit Eisenfeile und Salzsäure (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3679). Neben 8.8'-Dimethyl-[5.5'-azochinolin] bei der elektrolytischen Reduktion von 5-Nitro-8-methyl-chinolin in alkal. Lösung an einer Nickelkathode (ELBS, *Z. El. Ch.* **10**, 579). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201°; ziemlich leicht löslich in Eisessig, Alkohol und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (N., T.).

$CH_3 \cdot$, $\cdot(N_2O)\cdot$, $\cdot CH_3$, N, N

1.1′-Diäthyl-3.3′-dinitro-2.2′-diphenyl-[5.5′(?)-azoxyindol] oder 1.1′-Diäthyl-5.5′(?)-dinitro-2.2′-diphenyl-[3.3′-azoxyindol] $C_{32}H_{26}O_5N_6$, Formel I oder II. *B.* Beim Kochen von 1-Äthyl-3.5(?)-dinitro-2-phenyl-indol (Bd. XX, S. 469) mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (Angeli, Angelico, *G.* 30 II, 282). — Braune Krystalle, die bis 285° nicht schmelzen und in allen Lösungsmitteln unlöslich sind.

XII. Nitramine.

4-Nitramino-chinolin, [Chinolyl-(4)]-nitramin $C_9H_7O_2N_3$, Formel III bezw. IV. Zur Konstitution vgl. Tschitschibabin, Witkowski, Lapschin, Ж. 57 [1925/26], 306; *B.* 58 [1925], 804. — *B.* Beim Eintragen von schwefelsaurem 4-Amino-chinolin in gekühlte rauchende Salpetersäure (Claus, Frobenius, *J. pr.* [2] 56, 202). — Gelbe, stark lichtbrechende Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser), die bei 120° das Krystallwasser verlieren und sich bei 207° zersetzen (Cl., Fr.). Löslich in Alkohol und in heißem Wasser; leicht löslich in Alkalien (Cl., Fr.). — $NaC_9H_6O_2N_3$. Leicht löslich in Wasser (Cl., Fr.). — $2C_9H_7O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. Zersetzt sich bei 210°; wird durch Wasser hydrolysiert (Cl., Fr.).

6-Nitro-4-nitramino-chinolin, [6-Nitro-chinolyl-(4)]-nitramin $C_9H_6O_4N_4$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. Tschitschibabin, Witkowski, Lapschin, Ж. 57 [1925/26], 308; *B.* 58 [1925], 804. — *B.* Beim Eintragen von Salpeterschwefelsäure in eine gekühlte Lösung von 4-Amino-chinolin in Schwefelsäuremonohydrat (Claus, Frobenius, *J. pr.* [2] 56, 197). — Goldgelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 203° (Cl., Fr.). Sehr leicht löslich in verd. Alkalilaugen unter Bildung der entsprechenden Salze; löst sich in verd. Säuren erst in der Siedehitze und scheidet sich aus diesen Lösungen beim Erkalten wieder säurefrei aus (Cl., Fr.). — $2C_9H_6O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Plättchen und Säulen (aus konzentrierter salzsaurer Lösung). Zersetzt sich bei 218°; wird durch Wasser leicht hydrolysiert (Cl., Fr.).

XIII. Triazene.

1.3-Di-β-pyridyl-triazen, 3.3′-Diazoamino-pyridin $C_{10}H_9N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine gut gekühlte verdünnte Lösung von 2 Mol salzsaurem 3-Amino-pyridin mit 1 Mol Natriumnitrit und fällt mit Natriumacetat-Lösung (Mohr, *B.* 31, 2495). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen mit violettem Reflex (aus Benzol). F: 173—174° (Zers.). Löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Äther und Ligroin.

1-Phenyl-3-[chinolyl-(6)]-triazen, 6-Benzoldiazoamino-chinolin $C_{15}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Benzoldiazoniumchlorid und der berechneten Menge 6-Amino-chinolin in stark verdünnter alkoholischer Lösung; die freie Base fällt man mit Natriumacetat (Knueppel, *A.* 310, 87). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{12}N_4 + HCl$. Rote Nadeln (aus Alkohol). In wäßr. Lösung wenig beständig.

Hydroxymethylat $C_{16}H_{16}ON_4 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot N_3H \cdot C_6H_5$. — **Jodid** $C_{16}H_{15}N_4 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von 6-Benzoldiazoamino-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (KNUEPPEL, *A.* **310**, 88). Tiefrotbraune Nadeln (aus Wasser). F: 220°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol.

XIV. C-Magnesium-Verbindungen.

α-Pyrrolmagnesiumhydroxyd, α-Pyrrylmagnesiumhydroxyd $C_4H_5ONMg = \frac{HC\text{——}CH}{HC \cdot NH \cdot C \cdot Mg \cdot OH}$. Diesem Hydroxyd entsprechen vielleicht die Bd. XX, S. 163 abgehandelten Verbindungen.

Register für den zweiundzwanzigsten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

C.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

E.

Di- siehe auch Bis-

J.

K.

L.

M.

O.

R.

S.

T.

U.

V.

X.

Y.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse in den früheren Bänden.)

Zu Band I.

Seite 774 Zeile 26 v. u. in der Formel statt: „$C_6H_7<$“ lies: „$C_6H_4<$“.
„ 811 „ 9 v. u. Die beiden dort aufgeführten Formeln sind identisch.

Zu Band VII.

Seite 472 Textzeile 23 v. u. statt: „3077“ lies: „3236“.

Zu Band X.

Seite 609 Zeile 3 v. o. statt: „auf dem Sandbade“ lies: „im Rohr auf 150°“.
„ 681 „ 27 v. o. statt: „) oder von Piperidin (E. v. M.,“ lies: „; *C.* **1908** II, 594;“.

Zu Band XIII.

Seite 593 Textzeile 26 v. u. statt: „Koch“ lies: „Kolb“.

Zu Band XIV.

Seite 23 Zeile 28—27 v. u. und Zeile 13—12 v. u. sind zu streichen.
„ 23 „ 18—17 v. u. streiche: „Bei der Reduktion . . . . . *C. r.* **136**, 371).“

Zu Band XXI.

Seite 322 Zeile 1 v. u. statt: „8-Oxymethyl-chinolin beim“ lies: „8-Brommethyl-chinolin bei Einw. von alkoh. Kalilauge und nachfolgendem“.
„ 418 „ 14 v. u. statt: „$C_8H_{14}<{CO \atop CO}>C_6H_4\cdot CH_3$“ lies: „$C_8H_{14}<{CO \atop CO}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$“.
„ 443 „ 14 v. u. statt: „3-Oximino-oxindol-diazoniumchlorid-(5)“ lies: „3-Oximino-oxindol-diazoniumchlorid-(6)“.
„ 490 „ 14 v. u. und Zeile 9 v. u. hinter: „Benzol“ füge ein: „und nachfolgenden Erhitzen mit verd. Salzsäure“.
„ 577 „ 16 v. u. statt: „Syst. No. 3371“ lies: „Syst. No. 3367“.
„ 638 „ 17 v. o. statt: „(S. 632)“ lies: „(S. 637)“.

Zu Band XXII.

Seite 20 Zeile 7 v. u. hinter: „***Allomerochinen*** $C_9H_{15}O_2N$.“ schalte ein: „Allomerochinen ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Léger, *C. r.* **166**, 256; *Bl.* [4] **23**, 143; *A. ch.* [9] **14**, 181 über Konstitution des Allocinchonins als [3-Äthyliden-piperidyl-(4)]-essigsäure

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C{:}CH\cdot CH_3 \\ H_2C\text{———}NH\text{———}CH_2 \end{array}$$

aufzufassen.“
Seite 31 Zeile 23 v. o. statt: „Bormer, *A.* **422** [1920]“ lies: „Bommer, *A.* **422** [1921]“.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.


HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU ET MON DROIT